

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Л.К. Аминов

ТЕРМОДИНАМИКА
И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ И ЗАДАЧИ

Казань – 2015

УДК 536.7(07)
ББК 22.317
А62

*Принято на заседании кафедры теоретической физики
Протокол № 10 от 8 мая 2015 года*

Рецензент –
академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор
К.М. Салихов

Аминов Л.К.
А62 Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций
и задачи / Л.К. Аминов. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 180 с.

Настоящее пособие является исправленным вариантом одноименного издания 2008 года и представляет собой конспект лекций и сборник материалов для практических занятий по термодинамике и статистической физике. Пособие разбито на разделы в соответствии с программой курса для студентов физических специальностей классических университетов. В начале раздела излагается лекционный материал; он сопровождается комментариями и ссылками на литературу для углубленного изучения дополнительных вопросов. Далее предлагается ряд вопросов для проверки усвоения основных определений и теоретических положений. Затем следуют задачи по данному разделу, большинство задач снабжено ответами, в ряде случаев сделаны указания к решению. Расширенное оглавление пособия одновременно является программой курса лекций.

© Аминов Л.К., 2015

© Казанский университет, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1. Основы статистического метода исследования макроскопических систем	
1.1. Предмет и методы термодинамики и статистической физики.....	11
Макроскопические системы, макроскопические состояния, микро- состояния, статистический вес макроскопического состояния, статистическая гипотеза. Термодинамические законы, общее начало термодинамики, равновесные состояния, время релаксации, локальное равновесие.	
1.2. Микросостояния в классической механике. Уравнение Лиувилля.....	13
Фазовое пространство, фазовая траектория. Функция статисти- ческого распределения. Статистические ансамбли. Уравнение Лиувилля, теорема Лиувилля, принцип сохранения фазового объема.	
1.3. Микросостояния в квантовой механике. Матрица плотности.....	15
Смешанный квантовый ансамбль. Статистический оператор, матрица плотности, свойства матрицы плотности. Уравнение Лиувилля – Неймана.	
1.4. Микроканоническое распределение (основной постулат статистической физики)	16
1.5. Эргодическая гипотеза	18
Квазиэргодические системы	
1.6. Некоторые парадоксы статистической физики.....	19
Парадокс возвращаемости (циклы Пуанкаре), парадокс обратимости Лошмидта.	
1.7. Некоторые модельные системы статистической физики.....	21
1.7.1. Спиновая система. 1.7.2. Система одинаковых осцилляторов. 1.7.3. Частицы в кубическом ящике. Связь между числом квантовых состояний и объемом в фазовом пространстве. 1.7.4. Решеточные модели.	
1.8. Примечания	26
Контрольные вопросы	26
Задачи.....	27
2. Основные распределения статистической механики равновесных систем	
2.1. Термодинамические контакты систем	31
Тепловой контакт, материальный (диффузионный) контакт, механический контакт. Распределение (конфигурация) полной энергии по подсистемам, вероятность распределения, наиболее вероятное (равновесное) распределение.	

2.2. Энтропия и температура, флуктуации	33
Свойства энтропии. Второй закон термодинамики. Направление потока энергии при установлении теплового равновесия. Вероятность флуктуации. Связь статистической и термодинамической энтропии. 2.2.1. Энтропия и температура спиновой системы. Отрицательные температуры.	
2.3. Химический потенциал	37
2.4. Большое каноническое и каноническое распределения (ансамбли)	37
Термостаты. Большая статсумма, статсумма (статистический интеграл). 2.4.1. Классическая форма канонического и большого канонического распределений. 2.4.2. Примеры приложений равновесных распределений.	
2.5. Эквивалентность равновесных ансамблей	42
2.6. Различные представления энтропии	43
Свободная энергия и большой потенциал. Информационная энтропия.	
2.7. Функции распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна	44
2.8. Дополнения	46
Другие равновесные ансамбли. Энтропия Колмогорова. Функция Вигнера. Некоторые свойства статсумм.	
Контрольные вопросы	49
Задачи.....	50
3. Термодинамика	
3.1. Обратимые (равновесные) и необратимые (неравновесные) процессы	53
Квазистатические процессы. Адиабатические, изотермические, изобарические, изохорические процессы. Инфинитезимальные процессы. Циклы.	
3.2. Давление	54
Обобщенные силы, соответствующие внешним параметрам системы.	
3.3. Основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов	55
Теплота. Функции процесса и функции состояния. Первый закон термодинамики.	
3.4. Термодинамические системы во внешних электрическом и магнитном полях	56
3.5. Цикл Карно, теоремы Карно	57
Тепловая машина. Коэффициент полезного действия машины. Неравенство Клаузиуса.	

3.6. Сводка законов термодинамики	58
Общее начало термодинамики (принцип температуры). Первый закон термодинамики. Второй закон термодинамики; принцип Клаузиуса, принцип Кельвина. Третий закон термодинамики, теорема Нернста – Планка.	
3.7. Теплоемкость системы	59
3.8. Термодинамические потенциалы	60
Энтальпия (тепловая функция), свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса, большой потенциал. Экстенсивные (аддитивные) и интенсивные физические величины. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Связь свободной энергии со статсуммой. 3.8.1. Соотношения взаимности Максвелла. Коэффициент теплового расширения, изотермическая сжимаемость, адиабатическая сжимаемость.	
3.9. Некоторые свойства якобианов и их приложение в термодинамике	63
Связь между C_p и C_V .	
3.10. Условия равновесия термодинамических систем, находящихся в контакте с термостатом	64
3.10.1. Принцип максимальной работы.	
3.11. Термодинамические неравенства	66
3.12. Адиабатические процессы	66
Использование их для получения низких температур. 3.12.1. Метод адиабатического размагничивания парамагнетиков.	
3.13. Следствия третьего закона термодинамики	69
Контрольные вопросы	69
Задачи	70
4. Идеальные газы	
4.1. Одночастичный спектр	74
Внутренняя структура частиц.	
4.2. Классический идеальный газ	75
Химический потенциал, внутренняя энергия, уравнение состояния идеального газа. Свободная энергия, энтропия, теплоемкость, статсумма идеального газа. 4.2.1. Атомарный газ. 4.2.2. Квантовый объем, его физический смысл.	
4.3. Теплоемкость двухатомного идеального газа	78
4.4. Смеси идеальных газов	80
4.5. Идеальный газ в силовом поле	80
Барометрическая формула.	
4.6. Распределение Максвелла по скоростям частиц в идеальном газе	81
Различные формы распределения Максвелла – Больцмана. 4.6.1. Плотность распределения одночастичных состояний по энергиям.	

4.7. Вырожденный идеальный ферми-газ.....	82
Температура Ферми. Теплоемкость вырожденного ферми-газа.	
4.8. Вырожденный бозе-газ. Бозе-конденсация	84
Температура конденсации. Сверхтекучесть жидкого гелия.	
4.9. Черное излучение	86
Квантование электромагнитного поля. Формула Планка для распределения интенсивности излучения по частотам. Энергия излучения, давление, теплоемкость излучения. Излучение из полости. Закон Стефана – Больцмана.	
4.10. Термодинамика кристаллической решетки. Теория Дебая.....	90
Колебания кристаллической решетки. Модель Дебая. Температура Дебая. Теплоемкость решетки при низких и высоких температурах. Уравнение состояния твердого тела в модели Дебая. Постоянная Грюнайзена.	
4.11. Примечания	93
Концепция квазичастиц. Электроны в металлах и полупроводниках.	
Контрольные вопросы	94
Задачи.....	95
5. Неидеальные системы	
5.1. Разреженные газы нейтральных частиц	99
Модельные потенциалы взаимодействия частиц. Приближение парных взаимодействий. Вириальное разложение уравнения состояния.	
5.2. Вириальное разложение с использованием большого канонического распределения	101
5.3. Метод частичных функций распределения	102
Равновесные частичные функции распределения. Двухчастичные функции распределения по координатам. 5.3.1. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения. Суперпозиционное приближение.	
5.4. Уравнение состояния (давление) реального газа.....	105
Уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.	
5.5. Теория Дебая – Хюккеля для равновесной разреженной плазмы ..	108
Радиус Дебая – Хюккеля.	
5.6. Примечания	110
Контрольные вопросы	111
Задачи.....	111
6. Равновесие фаз. Химическое равновесие	
6.1. Условия сосуществования фаз	113
Примеры фаз. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.	
6.2. Критическая точка	114

6.3. Фазовые переходы первого и второго рода.....	115
Классификация Эренфеста фазовых переходов.	
6.4. Тройная точка. Фазовые диаграммы.....	117
6.5. Правило фаз Гиббса.....	117
6.6. Поверхностное натяжение	118
Коэффициент поверхностного натяжения.	
6.7. Метастабильные состояния. Зародыши	119
6.8. Ферромагнетизм в приближении молекулярного поля Вейсса	120
6.9. Теория Ландау фазовых переходов второго рода.....	122
Параметры порядка. Критические индексы. 6.9.1. О флуктуационной теории фазовых переходов. Гипотеза подобия критических флуктуаций.	
6.10. Условия химического равновесия	126
6.11. Закон действующих масс	126
Константы химического равновесия.	
6.12. Термическая ионизация водорода.	127
6.13. Примечания и дополнения	128
Метод Брэгга – Вильямса. Слабые растворы.	
Контрольные вопросы	129
Задачи.....	129
7. Теория флуктуаций и элементы неравновесной термодинамики	
7.1. Мера флуктуаций.....	131
7.2. Формула Эйнштейна для вероятности флуктуаций	131
7.3. Гауссово распределение вероятности малых флуктуаций.....	132
7.4. Флуктуации системы, помещенной в термостат.....	132
7.5. Рассеяние света флуктуациями	134
Формула Рэлея.	
7.6. Корреляция флуктуаций во времени.....	135
Теорема Винера – Хинчина	
7.7. Принцип симметрии кинетических коэффициентов (соотношения Онзагера).....	136
7.8. Элементы термодинамики необратимых процессов	137
Потоки и обобщенные силы. Теорема Онзагера. Производство энтропии.	
7.9. Термомеханический эффект	139
7.10. Дополнения и примечания	140
Функции Грина. Дисперсионные соотношения. Линейный отклик системы на внешнее возмущение. Обобщенная восприимчивость. Флуктуационно-диссипационная теорема. Уравнения для функций Грина. Неравновесные стационарные состояния. Состояния с минимальным производством энтропии.	

Контрольные вопросы	144
Задачи.....	144
 8. Элементы физической кинетики	
8.1. Кинетическое уравнение для классических систем.....	146
Интеграл столкновений. Кинетическое уравнение в приближении времени релаксации. Электронный газ в постоянном электрическом поле.	
8.2. Кинетическое уравнение Больцмана.....	148
Принцип детального равновесия.	
8.3. Уравнения Власова для бесстолкновительной плазмы	149
8.4. Теория броуновского движения	150
Уравнение Ланжевена. Приближение «белого шума». Диффузия броуновских частиц. Формула Эйнштейна для коэффициента диффузии.	
8.5. Уравнение Фоккера – Планка	151
Случайные марковские процессы. Уравнение Смолуховского.	
8.6. Основное кинетическое уравнение (уравнение баланса).....	155
8.7. H-теорема Больцмана	155
8.8. Уравнения Блоха.....	156
8.9. Дополнения и примечания	157
Цепочка уравнений Боголюбова для частичных функций распределения. Стадии неравновесных процессов. Законы сохранения и уравнения гидродинамики.	
Контрольные вопросы	160
Задачи.....	160
 Литература	162
Некоторые физические постоянные	165
Некоторые математические формулы	166
Ответы и указания к решениям задач	169

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие написано на основе курса лекций по термодинамике и статистической физике, который в течение многих лет читался автором для студентов-физиков четвертого курса Казанского университета. В нем также обобщен опыт подбора задач для практических занятий по данному курсу и составления контрольных заданий.

Существует большое число учебников, учебных пособий, изданий монографического характера по термодинамике и статистической физике, намного перекрывающих рекомендованные для студентов вузов программы по этому предмету. Опыт показывает, однако, что для слушателей полезно иметь под рукой текст, максимально приближенный к фактическому содержанию лекций. То же относится к тексту задач и вспомогательному материалу для их решения. Иными словами, предлагаемое пособие, в основном, предназначено для студентов, которые слушают данный курс, но автор надеется, что оно будет полезным справочным материалом и для выпускников, этот курс уже прослушавших.

Содержание курса и порядок изложения материала традиционны, и достаточно полное представление о них можно получить из расширенного оглавления книги. Большая часть времени отводится статистической механике равновесных систем. Многие интересные проблемы в учебном курсе излагаются весьма бегло, либо вообще не излагаются. Частично они переносятся в задачи и рассматриваются на практических занятиях. Часть важных, на взгляд автора, вопросов в настоящем пособии в конспективном виде вынесена в примечания и дополнения к основному тексту; в связи с этим приводятся многочисленные ссылки на литературные источники, в которых можно найти более подробное изложение затронутых вопросов. В списке литературы фамилии авторов книг (или редакторов сборников) расположены в алфавитном порядке, поэтому сами ссылки даются с указанием фамилии автора книги, года издания и, при необходимости, страницы книги.

Теоретический курс термодинамики и статистической физики затрагивает тот же круг проблем, что и общий курс молекулярной физики, читаемый студентам-физикам на младших курсах. К четвертому году обучения студенты получают основательную

математическую подготовку, знакомятся с основами электродинамики и квантовой механики, что позволяет строить теоретический курс на новом уровне. Представляется целесообразным, не дожидаясь специальных ссылок, сопоставлять материал лекций данного курса с соответствующими разделами молекулярной физики, например, по учебному пособию Сивухина (1990), содержащему, помимо теоретической части, значительный экспериментальный материал.

В настоящее пособие включено большое число задач, которые служат иллюстрацией теоретических положений, расширяют круг проблем, обсуждаемых на лекциях, прививают навыки конкретных вычислений и оценок. Практически все задачи снабжены ответами и краткими указаниями путей решения, для ряда задач приводятся подробные решения. Мы сочли целесообразным в качестве специального раздела выделить вопросы для контрольных заданий (тестов), призванных проверить правильность понимания основных определений, законов, формул. Определенную замкнутость пособию придают таблицы часто используемых при решении задач физических постоянных и математических формул.

Автор признателен Р.Г. Деминову и В.В. Клековкиной за ценные замечания по рукописи.

1. ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1.1. Предмет и методы термодинамики и статистической физики

Цель курса – изучение общих закономерностей поведения *макроскопических систем*, обладающих большим числом степеней свободы (например, содержащих $N \sim 10^{20}$ частиц, порядка числа молекул в 1 см^3 воздуха). С точки зрения механики (классической и квантовой) такие системы невообразимо сложны, однако опыт показывает, что в обычных условиях они хорошо описываются сравнительно небольшим числом *макроскопических параметров*. Так, практически все характеристики газов определяются их объемом, температурой, массой (или числом частиц). Состояния макроскопических систем, описываемые макроскопическими параметрами, называют *макроскопическими* или *термодинамическими состояниями*. Очевидно, макросостояния совместимы с огромным числом механически заданных (например в классической механике, указанием всех обобщенных координат и импульсов) *микросостояний* (возможные, или *допустимые* при данных значениях макроскопических параметров микросостояния). Число допустимых микросостояний замкнутой системы называется *статистическим весом* макроскопического состояния. Это очень важная физическая характеристика, через которую определяется энтропия системы (раздел 2.2).

Наблюдаемые в макросостояниях физические величины являются результатом усреднения значений этих величин в допустимых микросостояниях. Для фактического проведения усреднения необходимо располагать распределением вероятностей микросостояний. Обычно распределение микросостояний для изолированной равновесной системы постулируется (*основная статистическая гипотеза – микроканоническое распределение*, раздел 1.4), а другие равновесные распределения выводятся на его основе. Вычисление физических величин путем усреднения их значений в микросостояниях составляет основу *статистического метода* исследования макросистем. *Термодинамический метод* заключается в выводе общих законов, соотношений между

макроскопическими величинами на основе экспериментов, без обращения к атомно-молекулярной структуре вещества. Название курса отражает эти два подхода к исследованию макроскопических систем. Термодинамический (феноменологический) подход обладает большей общностью; статистический метод позволяет глубже проникнуть в природу явлений.

Одно из наиболее важных положений термодинамики (его иногда называют *общим началом термодинамики*) заключается в том, что любая *замкнутая* (изолированная от других) макросистема с течением времени приходит в *состояние равновесия*, в котором физические величины (макроскопические параметры), характеризующие систему, не меняются во времени, и остается в этом состоянии неопределенно долго. Процесс установления равновесия называется *релаксацией*, время процесса – *временем релаксации*. Диапазон возможных времен релаксации огромен, $\sim 10^{-12} \div 10^8$ сек. Равновесие означает, что и отдельные макроскопические части системы (*подсистемы*) находятся в состоянии внутреннего равновесия (если их изолировать, разгородить, то это не приведет ни к каким изменениям в их состоянии), а также в равновесии друг с другом – нет потоков энергии и частиц от одних подсистем к другим. Движение на молекулярном уровне не прекращается и в равновесном состоянии, что приводит к непрерывным флуктуациям – небольшим кратковременным отклонениям системы от полного равновесия.

Локальное (или *неполное*) *равновесие* означает, что система подразделяется на подсистемы, находящиеся в состоянии внутреннего равновесия, но отсутствует равновесие между подсистемами. При изоляции подсистем изменения в системе прекращаются. Число независимых макроскопических параметров, характеризующих систему, возрастает по мере отклонения от полного равновесия, например, приходится использовать две или более температур вместо одной и т.п. Напротив, в процессе релаксации (в сложных системах процесс может состоять из ряда этапов) число независимых макроскопических параметров уменьшается (происходит, как говорят, *сокращение описания*). Соответственно, ослабляются ограничения на допустимые микросостояния, и статистический вес системы возрастает.

Можно теперь уточнить, что макроскопические состояния – это равновесные или локально-равновесные состояния макроскопических

систем. Термодинамика и статистическая физика изучают макроскопические системы в макроскопических состояниях. Основная часть курса посвящается исследованию равновесных систем. Термодинамика слабо неравновесных систем рассматривается в тесной связи с теорией флуктуаций.

1.2. Микросостояния в классической механике.

Уравнение Лиувилля

Состояния консервативных систем (в том числе микросостояния замкнутых термодинамических систем) в классической механике определяются совокупностью обобщенных координат и импульсов (q, p) , и каждому состоянию сопоставляется точка в *фазовом пространстве* размерности $2s$ (s – число степеней свободы системы). С течением времени фазовая точка перемещается по *фазовой траектории* согласно уравнениям механики (H – функция Гамильтона системы):

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.1)$$

При достаточно гладких функциях Гамильтона фазовые траектории непрерывны, хотя и могут выглядеть весьма причудливым образом.

μ-пространство – фазовое пространство одной частицы (атома, молекулы). Для элементарных частиц и атомов *μ-пространство* является суммой обычного трехмерного пространства положений (R_3) и трехмерного импульсного пространства. Фазовое пространство макросистемы (*Γ-пространство*) складывается из фазовых пространств составляющих эту систему частиц. Множество допустимых микросостояний изображается дискретным или в пределе непрерывным набором фазовых точек, каждая из которых движется вдоль своей фазовой траектории (рис. 1.1). Проекция фазовой точки и фазовой траектории на R_3 -пространство частицы описывает положение этой частицы и его изменение со временем. Совокупность проекций частиц, нанесенных в одном R_3 -пространстве, описывает пространственную конфигурацию всей системы и ее изменение.

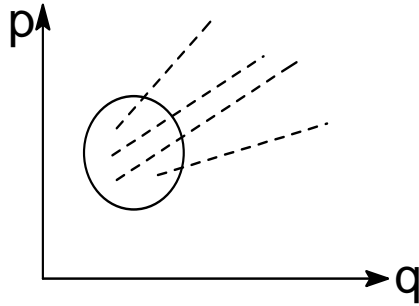


Рис. 1.1

Пусть вероятность обнаружения системы в элементе объема фазового пространства $d\Gamma \equiv dpdq \equiv dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s$ около точки (p, q) равна $dw(p, q) = \rho(p, q)d\Gamma$. Величина ρ называется *функцией статистического распределения* системы по микросостояниям; в случае неравновесных систем она явно зависит от времени. Статистическое среднее произвольной динамической величины $f(p, q)$ равно:

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q, t) dp dq \quad (1.2)$$

Правильный «*фазовый портрет*» системы дается множеством точек, распределенных в фазовом пространстве с плотностью, пропорциональной ρ . Это множество можно рассматривать как изображение в данный момент времени очень большого (по числу точек) числа копий данной системы, находящихся в соответствующих допустимых микросостояниях. Совокупность макроскопически одинаковых систем, распределенных по допустимым микросостояниям с плотностью ρ , называют *статистическим ансамблем*. Ансамбли и распределения однозначно определяют друг друга и носят одинаковые названия (например, микроканоническое распределение – микроканонический ансамбль). Статистическое среднее – это то же, что и среднее по ансамблю.

Фазовые точки, изображающие ансамбль, с течением времени перемещаются в фазовом пространстве подобно течению жидкости без источников и стоков. Такое течение подчиняется уравнению непрерывности (см., например, Румер и Рывкин, 1977, с. 278; Хилл, 1960, с. 17):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0,$$

где \mathbf{v} – «скорость» в $2s$ -мерном фазовом пространстве. С учетом уравнений движения (1.1) отсюда вытекает *уравнение Лиувилля* (Гиббс называл его основным уравнением статистической механики):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0, \quad (1.3)$$

где $\{f, g\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right)$ – скобки Пуассона.

Теорема Лиувилля является словесной формулировкой уравнения Лиувилля

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \text{ или}$$

$$\rho(q_0, p_0, t_0) = \rho(q, p, t),$$

то есть функция распределения не меняется вдоль фазовой траектории. Для равновесной системы $\rho(q_0, p_0) = \rho(p, q)$, то есть функция распределения является не зависящим от времени интегралом движения. *Принцип сохранения фазового объема* является альтернативной форму-

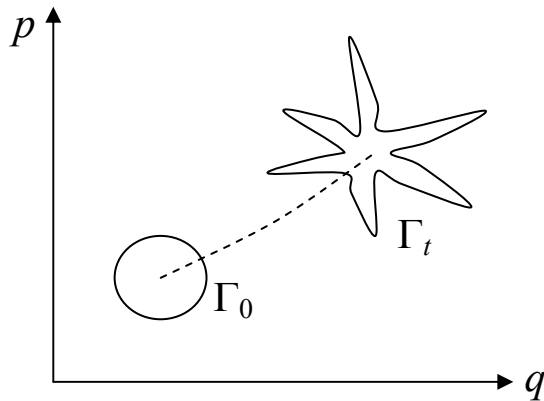


Рис. 1.2

лировкой теоремы Лиувилля. Пусть множество фазовых точек с плотностью ρ заполняет конечный объем Γ_0 пространства (фазовая капля). Объем капли через время t $\Gamma_t = \Gamma_0$, хотя форма капли может существенно измениться (рис. 1.2). Подчеркнем еще раз, что уравнение Лиувилля (1.3) выглядит одинаково при любом числе степеней свободы системы и, по существу, равносильно уравнениям движения (1.1).

1.3. Микросостояния в квантовой механике. Матрица плотности

Микросостояния в квантовой теории задаются векторами в пространстве состояний системы $|\psi_i\rangle$ или соответствующими волновыми функциями. Динамической величине $f(p, q)$ в квантовой теории отвечает среднее значение оператора $\hat{f} = f(\hat{p}, \hat{q})$ в состоянии, описываемом нормированным вектором $|\psi_i\rangle$:

$$f(p, q) \rightarrow f_i = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \quad (= \int \psi_i^* \hat{f} \psi_i dq)$$

Распределению по классическим микросостояниям (p, q) соответствует распределение (*смешанный квантовый ансамбль*) по векторам состояний $|\psi_i\rangle$ с вероятностями W_i ,

$$\bar{f} \rightarrow \langle f \rangle = \sum_i W_i f_i = \sum_i W_i \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle.$$

Выберем ортонормированный базис (в статистической физике рассматривается обычно базис из стационарных состояний) $|\varphi_\alpha\rangle$,

$$|\psi_i\rangle = \sum_\alpha c_i^{(\alpha)} |\varphi_\alpha\rangle, \quad c_i^{(\alpha)} = \langle \varphi_\alpha | \psi_i \rangle \quad (= \int \varphi_\alpha^* \psi_i dq).$$

Тогда

$$\langle f \rangle = \sum_{i\alpha\beta} W_i c_i^{(\beta)*} c_i^{(\alpha)} \langle \varphi_\beta | \hat{f} | \varphi_\alpha \rangle = \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} f_{\beta\alpha} = Sp(\hat{\rho} \hat{f}). \quad (1.4)$$

Набор величин $\rho_{\alpha\beta} = \sum_i W_i c_i^{(\alpha)} c_i^{(\beta)*} = \langle \varphi_\alpha | \hat{\rho} | \varphi_\beta \rangle$ называется *матрицей плотности*, а оператор

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle W_i \langle \psi_i| = \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\beta| \quad (1.5)$$

– *статистическим оператором* (квантовый аналог классической функции распределения). Исходя из определения (1.5) и уравнения Шредингера, легко получить *уравнение Лиувилля – Неймана*:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0. \quad (1.6)$$

Статистический оператор эрмитов, $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$, и нормирован, $Sp \hat{\rho} = 1$. Диагональные элементы матрицы плотности неотрицательны, $\rho_{\alpha\alpha} \geq 0$, и описывают распределение вероятностей физических величин ($\sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} = 1$). Так, в энергетическом представлении $\rho_{\alpha\alpha}$ определяют распределение по стационарным состояниям, и средняя энергия равна:

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} \langle \varphi_\beta | \hat{H} | \varphi_\alpha \rangle = \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} E_\alpha.$$

1.4. Микроканоническое распределение (основной постулат статистической физики)

На основании уравнения Лиувилля (Лиувилля–Неймана) равновесная функция распределения является интегралом движения, и ее можно представить в виде функции независимых интегралов

движения. Более того, следующие соображения свидетельствуют, что функции распределения макроскопических систем зависят лишь от аддитивных интегралов движения.

При пренебрежении энергией взаимодействия (контактами) между подсистемами а, b функция распределения объединенной системы а + b представляется в виде произведения соответствующих функций подсистем:

$$dW(p,q) = dW(p^{(a)}, q^{(a)})dW(p^{(b)}, q^{(b)}), \quad \rho(q,p) = \rho_a(q^{(a)}, p^{(a)})\rho_b(q^{(b)}, p^{(b)}). \quad (1.7)$$

Это *свойство мультипликативности* подразумевается самой возможностью выделения подсистем, и соотношение (1.7), строгое для изолированных подсистем, сохраняется в течение небольших промежутков времени (малых по сравнению с временем релаксации между подсистемами). Логарифм равновесной функции распределения оказывается аддитивным интегралом движения и полностью определяется семью независимыми аддитивными интегралами движения любой замкнутой механической системы – энергией H и векторами полного импульса \mathbf{P} и полного момента количества движения \mathbf{M} . В статистической физике обычно рассматриваются системы, заключенные в «неподвижном ящике», единственным интегралом движения которых остается «внутренняя энергия» $H(p, q)$.

Величина энергии E замкнутой системы фиксирована, поэтому допустимыми являются только микросостояния (p, q) с $H(p, q) = E$. В общем случае нет логических оснований предпочесть одни допустимые состояния другим, поэтому в качестве основного допущения статистической физики принимается *микроканоническое распределение* равновесных замкнутых систем: все допустимые состояния равновероятны:

$$\rho(E; p, q) = \rho_E(H(p, q)) = \Lambda \delta(H(p, q) - E), \quad (1.8)$$

где Λ – нормировочная постоянная. Более физично рассматривать тонкий энергетический слой в фазовом пространстве, ограниченный изоэнергетическими поверхностями $H(p, q) = E$ и $H(p, q) = E + \Delta E$. Тогда микроканоническое распределение задается уравнениями:

$$\rho(E; p, q) = \begin{cases} 1 / \Delta \Gamma, & \text{если } E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{если точка } (p, q) \text{ вне слоя} \end{cases} \quad (1.9)$$

где $\Delta\Gamma$ – объем слоя.

В квантовой теории равновесный статоператор диагонализуется в энергетическом представлении, и $\rho_{\alpha\alpha} \equiv W_{\alpha}$ есть вероятность обнаружить систему в стационарном состоянии ϕ_{α} . Уровни энергии системы, совершающей финитное движение, дискретны. Микроканоническое распределение в этом случае выглядит так:

$$\rho_{\alpha\alpha}(E) = 1/\Delta g(E), \text{ если } E = E_{\alpha}, \quad \rho_{\alpha\alpha} = 0 \text{ в противном случае; } \quad (1.10)$$

$\Delta g(E)$ – кратность вырождения уровня E . Спектры макроскопических систем квазинепрерывны, и в этом случае снова под $\Delta g(E)$ целесообразно подразумевать число состояний, энергии которых лежат в интервале $E \div E + \Delta E$. Для макроскопических систем это, как правило, очень большое число ($\sim 10^N$), что иллюстрируется далее (раздел 1.7) на примере модельных систем.

Микроканоническое распределение дает статистическое (вероятностное) истолкование равновесного состояния. Оно напрямую связано со статистическим весом, роль которого в квантовой теории выполняет кратность вырождения уровня (или группы близких уровней) с данной энергией E . Роль статвеса в классической механике играет объем слоя $E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E$ в фазовом пространстве. Естественное соответствие между классической и квантовой теориями устанавливается, если измерять объем в единицах кванта действия:

$$\Delta g(E) = \Delta\Gamma(E)/(2\pi\hbar)^s.$$

Эта формула хорошо согласуется с соотношением неопределенностей и может быть проверена для простейших модельных систем.

1.5. Эргодическая гипотеза

Реально измеряемые физические величины представляют некоторые средние по времени, относящиеся к одной системе:

$$\bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(p(t), q(t)) dt.$$

При достаточно больших временах T (больше времен релаксации) \bar{f} есть равновесное значение физической величины f , так что мы должны иметь:

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(p, q) dt = \sum_{\Delta\Gamma} f(p, q) \frac{\Delta t(p, q)}{T} = \sum_{\Gamma} f(p, q) \Delta w(p, q) = \int_{\Gamma} f(p, q) \rho_0(p, q) dp dq, \quad (1.11)$$

где ρ_0 – равновесная функция распределения. Иными словами, среднее по времени значение физической величины должно равняться среднему по равновесному распределению (ансамблю). Утверждение о справедливости этого равенства для замкнутых систем с микроканоническим распределением ρ_0 и составляет содержание эргодической (точнее, квазиэргодической) гипотезы. Согласно ей фазовая траектория системы достаточно равномерно заполняет изоэнергетическую поверхность, проходя сколь угодно близко от любой выбранной на ней точки, и в равновеликих частях этой поверхности система проводит одинаковое время. Тогда вероятность пребывания системы в объеме $\Delta\Gamma$ около точки (p, q) при движении по фазовой траектории, $\Delta w(p, q) = \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta t(p, q)/T$, определяемая временем пребывания фазовой точки системы в этом объеме, как раз и сводится к микроканоническому распределению. *Эргодические системы* ведут себя в соответствии с эргодической гипотезой.

Первоначально эргодическая гипотеза включала требование прохождения фазовой траектории через любую точку изоэнергетической поверхности. Это условие не является необходимым для выполнения соотношения (1.11), и к тому же оно не вполне последовательно.

1.6. Некоторые парадоксы статистической физики

В соответствии с общим началом термодинамики процесс установления равновесия в замкнутой системе *необратим*. Будь уравнение Лиувилля истинным уравнением движения макроскопической системы, оно должно бы отразить такое положение вещей. Однако уравнение Лиувилля полностью эквивалентно обычным уравнениям движения (и переходит в них в случае «чистых» микросостояний) и потому обратимо во времени. Кроме того, финитное движение обладает периодичностью (циклы Пуанкаре), что также приводит к видимому противоречию с понятием равновесия. Эти противоречия обычно формулируются в виде парадоксов:

Парадокс возвращаемости (Пуанкаре, Цермело) – механическая консервативная система, совершающая финитное движение (движение в ограниченном объеме), по истечении некоторого времени проходит через состояния, сколь угодно близкие к начальному (и сколь угодно «далекие от равновесия»). Это утверждение было доказано еще Гиббсом (см. Гиббс, 1982, с. 457), затем более строго Пуанкаре. В соответствии с ним газ, все молекулы которого в начальный момент находились в одной половине сосуда, через определенное время вернется в такое же состояние.

Парадокс обратимости (Лошмидта) – в результате обращения времени (скоростей частиц системы) в момент $t_0 + t$ система через время t возвращается в состояние (необязательно равновесное) с начальной пространственной конфигурацией, соответствующей моменту t_0 .

Возможно, что это не парадоксы, а правильные утверждения, косвенным свидетельством чему служит явление «спинового эхо», когда после обращения направления движения магнитных моментов частиц при помощи манипуляций магнитными полями система через некоторое время оказывается в состоянии с неравновесным суммарным магнитным моментом (см. Абрагам и Блини, 1972, с. 131). В любом случае нужно иметь в виду замечания Больцмана на эти парадоксы: «долго же придется ждать» и «попробуйте их повернуть». Здесь имеется в виду, что длительность цикла Пуанкаре больших систем намного превышает возраст Вселенной и что практически невозможно точно обратить скорости молекул (и их частей) без изменения их положений.

Формальная сторона проблемы обоснования статистической физики заключается в разработке схемы получения необратимых кинетических уравнений из уравнения Лиувилля. Достигается это путем введения определенных приближений, «огрубления» описания макроскопической системы. Вывод и решение кинетических уравнений, в том числе и при наличии переменных внешних полей, составляют предмет физической кинетики.

1.7. Некоторые модельные системы статистической физики

Многие свойства макроскопических систем связаны только с наличием большого числа степеней свободы. Для выявления этих свойств уместно использовать максимально простые модельные системы, допускающие их детальное рассмотрение на основе уравнений механики, классической или квантовой. К таковым относятся *идеальные* системы, в которых взаимодействие между частицами настолько мало, что им можно пренебречь при расчете спектра энергии. Возможные уровни энергии определяются энергетическим спектром отдельных частиц. Практическая ценность таких моделей определяется тем, что имеется много реальных систем, близких к ним по своим свойствам. В статистической физике часто используются модельные системы одинаковых невзаимодействующих частиц, движущихся в ящике с идеально отражающими стенками (*идеальные газы*; мы будем рассматривать кубические ящики и периодические граничные условия); системы невзаимодействующих одинаковых магнитных частиц («спинов») во внешнем магнитном поле (*идеальные парамагнетики*); системы невзаимодействующих линейных осцилляторов с заданной частотой колебаний (*модель Эйнштейна колебаний твердых тел*). Энергия системы N невзаимодействующих частиц $H = \sum H_i$, где H_i содержит только переменные, относящиеся к одной, i -й частице. Магнетизм по сути является квантовым эффектом, поэтому идеальные парамагнетики целесообразно сразу исследовать в рамках квантовой теории; мы будем рассматривать простейший случай спинов $S = 1/2$.

1.7.1. Спиновая система

Отметим сразу, что магнитные моменты – это характеристики частиц, обладающих и другими, немагнитными степенями свободы. Всегда имеется достаточно эффективная связь между магнитными моментами частиц и окружением – «спин-решеточное взаимодействие», и говорить об изолированных спиновых системах можно лишь весьма условно. Впрочем, это замечание в той или иной форме относится к любым изолированным системам (см. раздел 1.8).

Спектр отдельного спина определяется решением уравнения Шредингера $H_i \varphi = \varepsilon \varphi$ с $H_i = -\mu_i \cdot \mathbf{B} = \gamma \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}$, где μ_i – магнитный момент частицы, $-\gamma/\hbar$ – гиромагнитное отношение (для определенности мы считаем его отрицательным, как для электронного спина), \mathbf{B} – постоянное внешнее магнитное поле, направление которого можно выбрать за ось z . Спектр состоит из двух невырожденных уровней энергии $\pm 1/2$ (в единицах $\gamma\hbar$), соответствующие стационарные состояния получаются ориентированием спина вдоль и против поля (рис. 1.3).

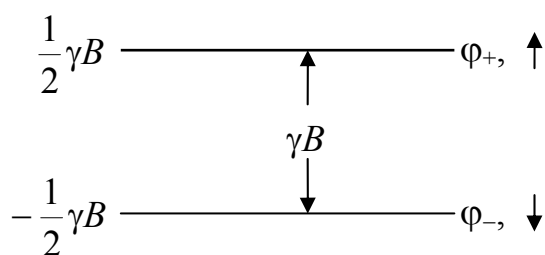


Рис. 1.3

Спектр всей системы состоит из $N + 1$ эквидистантных уровней, симметрично расположенных относительно нуля (рис. 1.4), минимальная энергия $-N(\gamma B)/2$ соответствует одному состоянию с ориентацией всех спинов против поля. Переворачивание любого

спина увеличивает энергию на единицу, уровню m отвечают состояния, в которых перевернуто уже $(N/2) + m$ спинов, и кратность вырождения этого уровня (статвес макроскопического состояния, характеризуемого параметрами N, m) равна

$$g(N, m) = N! / [(N/2) - m]! [(N/2) + m]! \quad (1.12)$$

При $m \ll N$ это выражение сводится к распределению Гаусса:

$$g(N, m) \approx 2^N (2/\pi N)^{1/2} \exp(-2m^2/N), \quad (1.13)$$

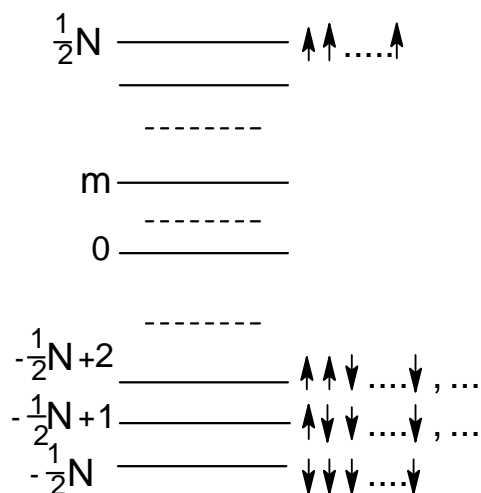


Рис. 1.4

в чем можно убедиться, вычисляя $\ln g$ или используя формулы Стирлинга (они приведены в приложениях) для факториалов больших чисел. Отметим, что использование упрощенного варианта формулы, $\ln N! \approx N \ln N - N$, в котором отброшены слагаемые порядка $\ln N$, приводит к некоторому нарушению условия нормировки $\sum g(N, m) = 2^N$. Ширина распределения (1.13) $|\Delta m| = \sqrt{2N}$, а относительная ширина

$|\Delta m|/N$ с ростом N убывает как $1/\sqrt{N}$. Энергетический спектр спиновой системы ограничен сверху и потому аномален с классической точки зрения.

1.7.2. Система осцилляторов

Спектр осциллятора состоит из бесконечного числа эквидистантных невырожденных уровней $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$; поэтому каждое его стационарное состояние (стационарные состояния отдельных частиц мы иногда будем называть орбиталями) также можно характеризовать числом n . Спектр всей системы выглядит так же (рис. 1.5), но к уровню r (в единицах $\hbar\omega$) относятся все состояния $(r_1 r_2 \dots r_N)$ с $r_1 + r_2 + \dots + r_N = r$ (в скобках указаны состояния каждого осциллятора системы). Кратность вырождения уровня r равна числу возможных размещений r квантов по N осцилляторам:

$$g(N, r) = (N + r - 1)!/r!(N - 1)! \quad (1.14)$$

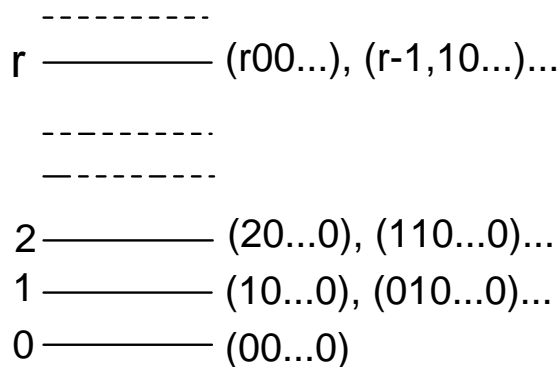


Рис. 1.5

Эта формула поясняется рис. 1.6, на котором кружками изображены кванты, черточками — «перегородки» между осцилляторами, крестиками — вся совокупность объектов кванты + осцилляторы.

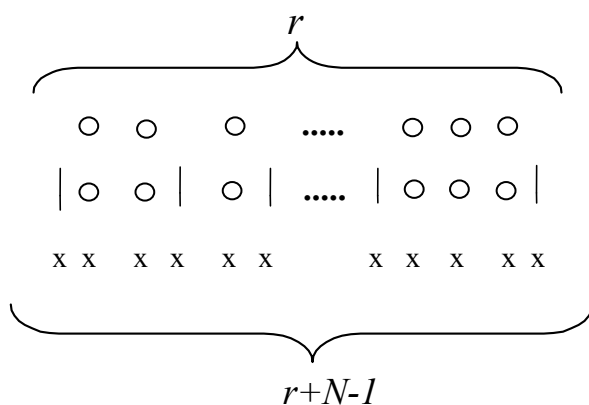


Рис. 1.6

В большинстве задач статистики существенно лишь относительное положение различных уровней, поэтому может оказаться удобным сместить начало отсчета энергии на основной уровень, и мы обычно будем придерживаться этого правила.

1.7.3. Частицы в ящике

В случае идеальных газов исходным является спектр частицы, свободно перемещающейся внутри заданного объема (ящика с непроницаемыми стенками). Уравнение Шредингера (без учета внутренней структуры частицы) в одномерном случае, $-(\hbar^2/2M)d^2\psi/dx^2 = \varepsilon\psi$, для каждого значения энергии ε имеет два независимых решения, $\psi(x) \sim e^{\pm ikx}$, где $\hbar^2 k^2/2M = \varepsilon$, M – масса частицы, $p = \hbar k$ – импульс, k – волновое число. Использование периодических граничных условий ($\psi(0) = \psi(L)$, $\psi'(0) = \psi'(L)$, где ψ – любая комбинация указанных двух независимых решений, L – размер ящика) приводит к ограничению возможных волновых чисел k и энергий счетным множеством значений

$$k = (2\pi/L)n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \varepsilon_n = (2\pi^2\hbar^2/ML^2)n^2,$$

$$\psi_n = (1/\sqrt{L})\exp(-2\pi i n x/L).$$

В трехмерном случае (движение частицы в кубе с объемом $V = L^3$) возможные энергии и соответствующие стационарные состояния равны:

$$\varepsilon_n = (2\pi^2\hbar^2/ML^2)(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad \psi_n = (1/\sqrt{V})\exp(-ik \cdot r),$$

$$k = (2\pi/L)(n_1, n_2, n_3), \quad (1.15)$$

где n_α – целые числа. Видно, что числа n_α равны возможным значениям компоненты импульса p_α в единицах $2\pi\hbar/L$, а n^2 – допустимым значениям энергии в единицах $2\pi^2\hbar^2/ML^2$. Каждое квантовое состояние (орбиталь) изображается точкой с целочисленными координатами в

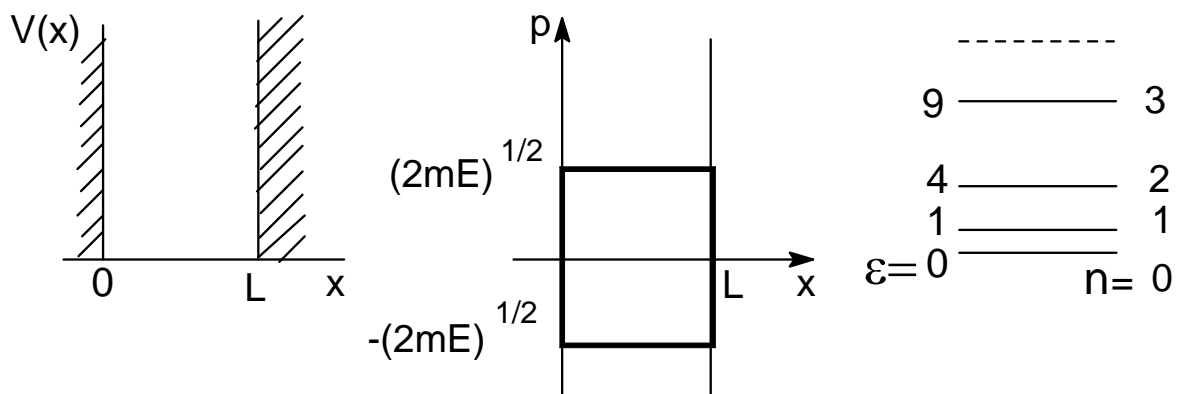


Рис. 1.7

импульсном пространстве, а расстояние этой точки от начала определяет энергию состояния.

На рис. 1.7 изображены потенциал $V(x)$ частицы в одномерном ящике, классическая фазовая траектория частицы с энергией E , энергетический спектр частицы в квантовой теории. Число различных квантовых состояний с энергией меньше E , $g(E)$, вдвое больше целого числа n , ближайшего к $n^* = \sqrt{E / (2\pi^2 \hbar^2 / ML^2)}$. Это число (очень большое для средних энергий молекул обычного газа) просто связано с объемом $\Gamma(E) = 2L\sqrt{2ME}$ фазового пространства, ограниченного изоэнергетической «поверхностью» $E = \text{const}$, а именно $g(E) = 2n^* \approx \Gamma(E)/2\pi\hbar$. Подобная связь имеет место во всех случаях, допускающих точное сопоставление классического и квантового решения (см. задачи 1.4, 1.5), поэтому уже упоминавшееся выше правило соответствия

$$g(E) = \Gamma(E)/(2\pi\hbar)^s \quad (1.16)$$

принимается в качестве общей аксиомы. Здесь s , как и раньше, число степеней свободы системы.

Для замкнутых термодинамических систем (в том числе систем в постоянных внешних полях) величина $\Delta g(E) = g(E) - g(E - \Delta E)$ является статистическим весом равновесного состояния с энергией в пределах $(E - \Delta E, E)$; для больших систем с громадной точностью $\Delta g(E) = g(E)$, ср. оценки в разделе 2. Классическим аналогом статистического веса оказывается объем $\Delta\Gamma(E)$ в фазовом пространстве.

1.7.4. Решеточные модели

Большое распространение в физике макроскопических систем получили решеточные модели, в которых частицы вещества могут располагаться лишь в узлах некоторой пространственной решетки. Это ограничение является не слишком сильным, если решетка достаточно мелкаячеистая, но во многих случаях оно позволяет существенно упростить вычисления. Достаточно упомянуть модель Изинга для магнетика с взаимодействием между ближайшими частицами в двумерной решетке, точное решение которой стало важным этапом в развитии статистической физики.

В задачах к этому разделу мы рассматриваем идеальный решеточный газ, а также случайные блуждания частицы по решетке как простейшую модель диффузии.

1.8. Примечания

В термодинамике и статистической физике часто приходится иметь дело с идеализациями типа полностью изолированных систем, систем невзаимодействующих частиц, бесконечно медленных процессов и т.д. При этом приходится немедленно оговаривать наличие слабых взаимодействий частиц (конкретная форма которых часто несущественна), без чего в принципе невозможно установление равновесия в замкнутой системе. По-видимому, невозможно обойтись и без допущения о хотя бы очень слабом нарушении условия полной изоляции системы, вызывающем перескоки на соседние фазовые траектории и некоторую неопределенность в начальных условиях. Насколько подобная неопределенность способна привести к полному хаосу, характерному для равновесных состояний физических систем? Исследования последних десятилетий показывают, что такое свойство систем (стохастичность) не связано непосредственно с числом степеней свободы, а скорее с динамическими характеристиками (Арнольд, 1974, Заславский, 1984, Заславский и Сагдеев, 1988). Неустойчивым может оказаться движение систем с очень небольшим числом степеней свободы.

Возможно, что видимое противоречие между обратимым характером динамических законов и необратимостью термодинамических процессов связано с неполнотой существующей динамической теории, уравнений механики, в частности уравнений Лиувилля. Эта точка зрения подробно разрабатывается в работах Пригожина (Пригожин, 1985). Дальнейшее ее развитие содержится в трудах Кадомцева (см. Кадомцев, 1997).

Контрольные вопросы

1. Возможно ли самопересечение фазовой траектории консервативной механической системы?
2. Найти фазовую траекторию а) свободной материальной частицы; б) частицы, свободно падающей с высоты h . Как изменится траектория

(а) при учете сопротивления движению со стороны среды? (б) при учете неупругости соударения частицы с поверхностью Земли?

3. Качественно изобразить движение первоначально круглой фазовой капли для одномерного свободного движения материальной частицы.

4. Как выглядит спектр системы пяти невзаимодействующих спинов $S = 1/2$? трех осцилляторов с заданной частотой ω ?

5. Что такое статистический вес макроскопического состояния?

6. Привести примеры неполного термодинамического равновесия.

7. Что такое μ -пространство? Γ -пространство?

8. Можно ли диагонализировать матрицу плотности системы в неравновесном состоянии?

9. Какова размерность матрицы плотности системы пяти спинов $S = 1/2$?

10. В чем заключается парадоксальность циклов Пуанкаре?

11. Как понимать обратимость уравнения Лиувилля? В чем заключается парадоксальность обратимости?

12. Какие системы называются эргодическими?

Задачи

1.1. Частица массы $m = 1$ движется в потенциале $V(x) = x^4 - x^2$. Найти точки равновесия системы ($\dot{p} = \dot{x} = 0$) и исследовать вид фазовых траекторий в окрестности этих точек. Изобразить графически потенциал и фазовые траектории системы.

1.2. То же для нелинейного осциллятора с гамильтонианом $H = \frac{1}{2} \dot{x}^2 - \omega^2 \cos x$.

1.3. Две одинаковые частицы совершают одномерное движение в «ящике» длиной L , испытывая абсолютно упругие соударения друг с другом и со стенками. Пусть в начальный момент времени частицы расположены у противоположных стенок, а скорости их v_1 и v_2 направлены навстречу друг другу. Нарисовать фазовую траекторию одной из частиц для нескольких значений отношения v_1/v_2 (1; 2; 3; ...).

1.4. Для частицы с массой m , двигающейся в кубе с ребром L , испытывая упругие соударения на стенках, найти число квантово-механических состояний с энергиями, меньшими E , и сравнить его с соответствующим объемом фазового пространства. Показать, что

последний является адиабатическим инвариантом, т.е. не меняется при медленном расширении или сжатии куба.

1.5. Найти объем фазового пространства $\Gamma(E)$, соответствующий энергиям, меньшим E , и число квантово-механических состояний $g(E)$ с энергиями, меньшими E , для линейного гармонического осциллятора.

1.6. Найти объем фазового пространства, соответствующий энергиям меньше E , для системы из N частиц с массой m , двигающихся внутри куба с ребром L , испытывая упругие соударения со стенками ящика и друг с другом.

1.7. Какова вероятность того, что при случайном измерении положения частицы, совершающей гармонические колебания по закону $x = x_0 \cos \omega t$, положение частицы окажется в интервале $(x, x + dx)$? Вычислить $\langle x^2 \rangle$.

1.8. Оценить время возврата для цикла Пуанкаре макроскопической системы на примере газа, находящегося в обычных условиях ($N \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $M_{\text{ат}} \approx 10^{-22} \text{ г}$, $v \approx 2 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ [$Mv^2 \sim kT$]). Считать, что размеры ячейки фазового пространства, в пределы которой возвращается система при движении вдоль фазовой траектории, составляют примерно 10^{-7} см по пространственным координатам и $10^{-16} \text{ г.см/сек}$ по импульсам (ср. Ландсберг, 1974, зад. 27.10, 11).

1.9. (*Решеточный газ.*) В каждом из N_0 узлов решетки может находиться либо 0, либо 1 атом. Пусть N атомов случайно распределены по этим узлам. Найти число расположений $g(N_0, N)$ атомов по узлам, вероятность $p(R, n)$ того, что в R узлах решетки адсорбировано n атомов, среднее значение $\langle n \rangle$ и среднее значение $\langle (\Delta n)^2 \rangle$, где $\Delta n = n - \langle n \rangle$. Убедиться, что при n малых $p(R, n)$ переходит в распределение Пуассона.

1.10. Пусть решетка разбита на части, содержащие R_i узлов, так что $\sum R_i = N_0$. Найти вероятность того, что в каждой из этих частей находится, соответственно, n_i атомов ($\sum n_i = N$) (обобщенное гипергеометрическое распределение). Рассмотреть предельный случай $R_i \gg n_i$.

1.11. Рассмотрим решетку, узлы которой могут вместить любое число «атомов». Найти в этом случае число возможных размещений N атомов по N_0 узлам и вероятность того, что в R узлах решетки размещено n атомов.

1.12. Идеальный газ, состоящий из N молекул, находится в сосуде объемом V_0 . Определить вероятность того, что в заданном объеме V ($\ll V_0$) будет содержаться в данный момент n молекул. Найти средние значения $\langle n \rangle$ и $\langle (\Delta n)^2 \rangle$. Рассмотреть предельные случаи а) $n \ll N$; б) $n \gg 1$, $|\Delta n| \ll \langle n \rangle$.

1.13. При термоэлектронной эмиссии происходит вылет электронов с поверхности металла или полупроводника. Предполагая, что вылеты электронов статистически независимые события и вероятность вылета одного электрона за бесконечно малый промежуток времени dt равна $n_0 dt$ (n_0 – постоянная), определить вероятность вылета n электронов за время t . Найти средние значения $\langle n \rangle$ и $\langle (\Delta n)^2 \rangle$.

1.14. (*Проблема случайных блужданий.*) Частица, находящаяся в исходный момент в начале координат, делает в следующий момент скачок на единицу либо вправо, либо влево с одинаковой вероятностью. Определить вероятность $p_n(l)$ того, что через n шагов частица окажется в точке l одномерной решетки. Рассмотреть предельный случай больших n . Полагая средний интервал времени между скачками равным t_0 , переписать результат в виде вероятности попадания частицы в точку x через время t ($= nt_0$). Обобщить результаты на случай блуждания по двумерной квадратной и трехмерной кубической решеткам.

1.15. Пусть в задаче о линейных блужданиях вероятность скачка вправо (p) превышает вероятность скачка влево ($q = 1 - p$), а в единицу времени частица совершает w скачков. Определить среднюю скорость перемещения частицы.

1.16. (*Линейный полимер.*) Полимерная цепочка состоит из N элементов длины r , каждый из которых может быть с одинаковой вероятностью направлен вправо или влево, так что два соседних элемента представляются либо так: $\rightarrow\rightarrow$, либо так: \leftrightarrow . Найти вероятность того, что длина полимера (расстояние по прямой от хвоста первого элемента до вершины N -го элемента) равна l . Найти среднюю длину полимера.

1.17. Пусть углы между последовательными элементами полимера совершенно произвольны: последующий элемент с равной вероятностью может располагаться в любом элементе телесного угла. Найти средний квадрат длины молекулы в этом случае.

1.18. Пусть последовательные элементы полимерной цепочки образуют фиксированный угол θ , но во всех остальных отношениях сочленение свободно. Показать, что при $N \gg 1$

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta).$$

1.19. Доказать следующее свойство матрицы плотности: $\text{Sp } \rho^2 \leq (\text{Sp } \rho)^2$. При каком условии имеет место равенство?

1.20. В однородном газе с плотностью n найти вероятность $W(r)$ нахождения ближайшей частицы на расстоянии r от данной точки, средние $\langle r \rangle$ и $\langle \Delta r^2 \rangle$.

2. ОСНОВНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

2.1. Термодинамические контакты систем

Про взаимодействующие макроскопические системы говорят, что они находятся в термодинамическом контакте. Обычно различают тепловой, материальный (или диффузионный) и механические контакты. При *тепловом контакте* системы могут обмениваться энергией без совершения работы; по достижении теплового равновесия макроскопические потоки энергии между системами прекращаются. При *материальном (диффузионном) контакте* системы могут обмениваться частицами. При *механических контактах* системы могут совершать работу друг над другом. В простейшем варианте механического контакта системы разгорожены подвижной стенкой, и равновесие (механическое) достигается при выравнивании давлений с обеих сторон стенки. К механическим контактам особого рода относятся взаимодействия термодинамических систем с внешними полями (внешними источниками работы). Последние представляют собой заданные функции координат (и времени в случае переменных полей), не зависящие от наличия макросистемы, и их можно рассматривать как классические механические системы с одной или несколькими степенями свободы и, соответственно, с нулевой энтропией. Во многих задачах статистической физики приходится иметь дело с комбинированными контактами: тепловой и механический контакты (например, подвижная теплопроводящая стенка между подсистемами), тепловой и материальный (пористая перегородка).

В результате контакта первоначально изолированных систем общее число допустимых микросостояний объединенной системы возрастает. Пусть, например, две системы с числами частиц N_1, N_2 и энергиями E_1^i, E_2^i , соответственно, приводятся в тепловой контакт. Тогда число допустимых состояний до контакта $g(N_1, N_2, E_1^i, E_2^i) = g(N_1, E_1^i)g(N_2, E_2^i)$ – каждое состояние первой системы может быть скомбинировано с каждым состоянием второй. После контакта разрешены другие распределения (*конфигурации*) полной энергии $E = E_1^i + E_2^i$ по двум подсистемам, и число допустимых состояний представляет собой сумму по этим распределениям:

$$g(N_1, N_2, E) = \sum_{E_1} g(N_1, E_1)g(N_2, E_2 = E - E_1). \quad (2.1)$$

Вероятность той или иной конфигурации энергии – ее относительный вес:

$$p(E_1, E_2) = g(N_1, E_1)g(N_2, E_2)/g(N_1, N_2, E). \quad (2.2)$$

В случае больших систем (велико хотя бы одно из N_1, N_2) существует резкий максимум функции $p(E_1, E_2)$, определяющий наиболее вероятную, или *равновесную конфигурацию* ($E_1^0, E_2^0 = E - E_1^0$) (рис. 2.1). Условие максимума имеет вид

$$(1/g_1)(\partial g_1/\partial E_1)_{N_1} = (1/g_2)(\partial g_2/\partial E_2)_{N_2},$$

или

$$(\partial \ln g_1/\partial E_1)_{N_1} = (\partial \ln g_2/\partial E_2)_{N_2}, \quad (2.3)$$

где $g_1 = g(N_1, E_1)$. Тепловое равновесие, по существу, означает, что в системе имеет место равновесное распределение энергии между подсистемами.

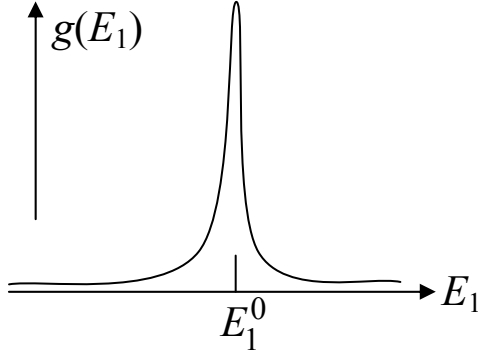


Рис. 2.1

Проверить то, что экстремум функции является максимумом, и оценить ширину максимума можно на примере контакта двух однотипных спиновых систем в условиях применимости гауссовой аппроксимации для статистических весов. В этом случае, используя безразмерные энергии m , имеем

$$m_1^0/N_1 = m_2^0/N_2 = m = (m_1^0 + m_2^0)/N.$$

Вероятность произвольной конфигурации ($m_1 = m_1^0 - \delta, m_2 = m_2^0 + \delta$):

$$p(m_1, m_2) = p(m_1^0, m_2^0) \exp(-2\delta^2/N_1 - 2\delta^2/N_2). \quad (2.4)$$

При $N_1 = N_2 = 10^{20}$, $\delta = 10^{11}$ (это малое отклонение энергии от равновесия, составляющее $\sim 10^{-9}$ от интервала возможных ее значений $\sim 10^{20}$), $p(\delta)/p_{\max} \approx \exp(-400) \approx 10^{-173}$. Таким образом, конфигурации энергии, даже немного отличающиеся от равновесной, практически невероятны.

Включение теплового контакта (взаимодействия) с огромной точностью приводит к переходу объединенной системы в равновесную конфигурацию. Тепловая релаксация сопровождается процессом

перераспределения энергии (в форме тепла) между подсистемами (так что $E_1^i \rightarrow E_1^0$ и т.п.).

2.2. Энтропия и температура, флуктуации

В условии равновесия (2.3) фигурируют две очень важные физические величины – статистические *энтропия* σ и *температура* τ :

$$\sigma(N, E, \dots) = \ln g(N, E, \dots), \quad 1/\tau = (\partial\sigma/\partial E)_{N, \dots} \quad (2.5)$$

Многоточия здесь соответствуют другим независимым параметрам (например, объему), которые могут понадобиться для описания системы. При тепловом равновесии температуры подсистем одинаковы (см. (2.3)). Ниже мы убедимся в том, что σ и τ с точностью до численного множителя совпадают с соответствующими термодинамическими величинами, поэтому определение *статистическая* будем в дальнейшем опускать. Отметим некоторые свойства энтропии и температуры.

Энтропия *аддитивна* – энтропия системы равна сумме энтропий подсистем при произвольной конфигурации энергии, которую можно зафиксировать мгновенным выключением контакта между подсистемами. Очевидно, свойство аддитивности связано с мультипликативностью статвеса и, таким образом, определение энтропии пригодно для произвольных локально-равновесных состояний замкнутой системы. В этом случае энтропия зависит от времени.

Энтропия служит *мерой беспорядка, хаотичности* системы. Наше знание о системе полное, если точно указано ее микросостояние; тогда ее энтропия равна нулю. Система, как говорят, полностью упорядочена. По мере приближения к равновесию замкнутая система равномерно «размазывается» по все возрастающему числу допустимых микросостояний.

Энтропия замкнутой системы возрастает в процессе релаксации (*второй закон термодинамики*); в рассмотренном выше примере $(\sigma_1 + \sigma_2)^0 \geq (\sigma_1 + \sigma_2)^i$, причем знак равенства имеет место, если первоначальная конфигурация уже была равновесной. Здесь мы неявно заменили статистический вес равновесного состояния системы

статистическим весом равновесной конфигурации, что приводит лишь к очень небольшой ошибке при вычислении энтропии. Опираясь на приведенные выше оценки резкости максимума величины $g(E)$ для спиновой системы, находим

$$\sigma^0 = \ln g = \ln \sum_{E_1} g_1 g_2 = \ln[(g_1 g_2)_{\max} \delta] = (\sigma_1^0 + \sigma_2^0) + \ln \delta.$$

Величина $\sigma_1^0 + \sigma_2^0$ здесь, грубо говоря, порядка числа частиц N , тогда как ширина δ пика функции $g_1 g_2$ порядка \sqrt{N} , так что величина $\ln \delta \sim \ln N$ ничтожно мала на фоне $\sigma_1^0 + \sigma_2^0$.

Возрастание энтропии является вероятностным законом, но выполняется он для больших систем с огромной точностью (очень большой достоверностью). Тепловая релаксация заключается в переходе от исходных конфигураций энергии к наиболее вероятной путем переноса энергии с возможными небольшими отклонениями (*флуктуациями*) от монотонного изменения (в примере предыдущего раздела $E_1^i \rightarrow E_1^0$). *Направление потока энергии определяется начальными температурами*: энтропия системы при переносе энергии от первой подсистемы ко второй возрастает,

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1}(-\delta E) + \frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2}\delta E = \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}\right)\delta E > 0, \quad (2.6)$$

если $1/\tau_2 > 1/\tau_1$, или $\tau_1 > \tau_2$ при положительных температурах. Таким образом, энергия в процессе релаксации передается от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой.

В равновесной замкнутой системе с подавляющей вероятностью осуществляется равновесное распределение энергии между подсистемами, но возможны и *флуктуации* – отклонения от такого распределения. Вероятность флуктуационной конфигурации (см. ур. (2.2)) может быть выражена через энтропию соответствующего неравновесного состояния:

$$p(E_1) = C e^{\sigma(E_1)}, \quad \text{или} \quad p(E_1) = C' e^{-\Delta\sigma(E_1)}. \quad (2.7)$$

где C и C' находятся из условия нормировки, $\Delta\sigma(E_1) = \sigma(E_1^0) - \sigma(E_1)$ есть отклонение энтропии от своего равновесного значения. Формула (2.7) естественным образом обобщается на неравновесные конфигурации по другим параметрам или совокупностям параметров системы. Мы вернемся к ней в главе 7, посвященной флуктуациям.

Свойства рассматриваемых здесь энтропии и температуры сходны со свойствами вводимых в феноменологической термодинамике

аналогичных величин S и T . В соответствии с (2.6) энергия в форме тепла, передаваемая системе, представляется в виде $dE = \tau d\sigma$. В термодинамике то же тепло записывается в виде TdS , т.е., $d\sigma/dS = T/\tau$. Это значит, что существует определенная функциональная связь $\sigma = \sigma(S)$. Свойство аддитивности как σ так и S подсказывает, что связь должна быть линейной, $S = k\sigma$, и, соответственно, $\tau = kT$, k – константа, определяемая единицами измерения T (и S). В определении (2.5) σ безразмерно, τ измеряется в энергетических единицах. Если T измеряется в градусах Кельвина, а τ в эргах, то $k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – *постоянная Больцмана*.

При непрерывном или квазинепрерывном распределении уровней энергии системы число допустимых состояний в интервале $(E, E + \Delta E)$ равно $g(E) = D(E)\Delta E$, где $D(E)$ – плотность состояний. Поскольку ΔE мало, можно энтропию представлять в виде

$$\sigma(E) = \ln D(E). \quad (2.8)$$

2.2.1. Энтропия и температура спиновой системы

Для системы N спинов $S = 1/2$, используя формулу (1.12) и формулу Стирлинга, получаем

$$\begin{aligned} \sigma(N, m) &= \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!} = \\ &= N \ln N - \left(\frac{N}{2} + m\right) \ln \left(\frac{N}{2} + m\right) - \left(\frac{N}{2} - m\right) \ln \left(\frac{N}{2} - m\right). \end{aligned}$$

Пусть $u = m/N$ – энергия (в единицах γB), отнесенная к одной частице. Тогда энтропия, приходящаяся на один спин, равна

$$\sigma(N, u)/N = -(1/2 + u) \ln(1/2 + u) - (1/2 - u) \ln(1/2 - u). \quad (2.9)$$

При $|u| \ll 1/2$, $\sigma/N = \ln 2 - 2u^2$, что согласуется с гауссовым приближением (1.13) для $g(N, m)$. Температура спиновой системы

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial(\sigma/N)}{\partial u} \right)_N = \ln \frac{1/2 - u}{1/2 + u}, \text{ откуда } u = -(1/2) \text{th}(1/2\tau). \quad (2.10)$$

Подставляя $u(\tau)$ в $\sigma(u)$, находим зависимость энтропии от температуры:

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{\ln(1 + e^{1/\tau})}{1 + e^{1/\tau}} + \frac{\ln(1 + e^{-1/\tau})}{1 + e^{-1/\tau}} = \ln \left(2 \cosh \frac{1}{2\tau} \right) - \frac{1}{2\tau} \tanh \frac{1}{2\tau}. \quad (2.11)$$

Функции $\sigma(u)$, $u(\tau)$, $\sigma(\tau)$ изображены на рис. 2.2.

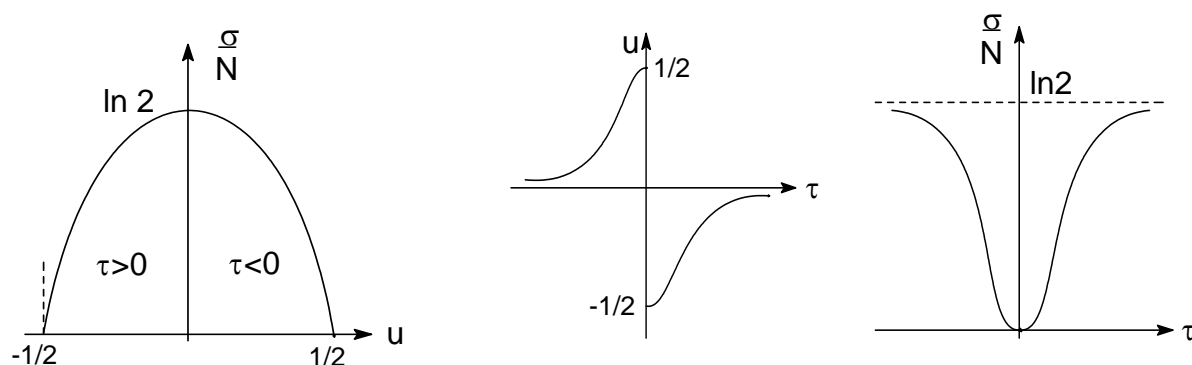


Рис. 2.2

С аномальным характером ограниченного и снизу и сверху спектра энергии спиновой системы связано существование отрицательных температур. Для получения отрицательных температур нужно иметь возможность изолировать спиновую систему от нормальной системы на время достижения теплового равновесия. Отметим, что отрицательные температуры «горячее» положительных: энергия в ходе релаксации передается от тел с отрицательной температурой к телам с положительной температурой (см. (2.6)).

В формулах (2.9) – (2.11) можно перейти от безразмерных к обычным энергетическим единицам, заменяя u , τ на $u/\gamma B$, $\tau/\gamma B$; например, энергия

$$u = -(\gamma B/2)\text{th}(\gamma B/2\tau) = -\gamma\langle m\rangle B/N.$$

Здесь $M = -\gamma\langle m\rangle$ – полный магнитный момент системы. Магнитный момент, отнесенный к одному спину, равен

$$M/N = \gamma\langle m\rangle/N = (\gamma/2)\text{th}(\gamma B/2\tau), \quad (2.12)$$

что при высоких температурах, $\tau > \gamma B$ приводит к обычному закону Кюри:

$$M/N \approx \gamma^2 B/4\tau.$$

2.3. Химический потенциал

Число допустимых состояний системы из двух подсистем (с одинаковыми частицами), находящихся в тепловом и диффузионном контакте, равно:

$$g(N, E) = \sum g(N_1, E_1) g(N_2 = N - N_1, E_2 = E - E_1). \quad (2.13)$$

Равновесная (наиболее вероятная) конфигурация определяется условиями

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \right)_{N_2}, \quad \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{E_2},$$

то есть снова равенством температур $\tau_1 = \tau_2$, а также равенством $\mu_1 = \mu_2$, где *химический потенциал* μ определяется так:

$$-\mu/\tau = (\partial \sigma / \partial N)_E. \quad (2.14)$$

В смешанных системах вводится химический потенциал для каждой компоненты смеси:

$$-\mu_r/\tau = (\partial \sigma / \partial N_r)_{E, N_1, \dots}$$

Химический потенциал спиновой системы, формально рассчитанный по формулам (2.9), (2.14), равен

$$\mu = u - \frac{\sigma}{N} \tau = -\tau \ln 2 \cosh \frac{1}{2\tau} = \frac{1}{2} - \tau \ln(1 + e^{1/\tau})$$

и изображен на рис. 2.3. Здесь μ – однозначная функция температуры.

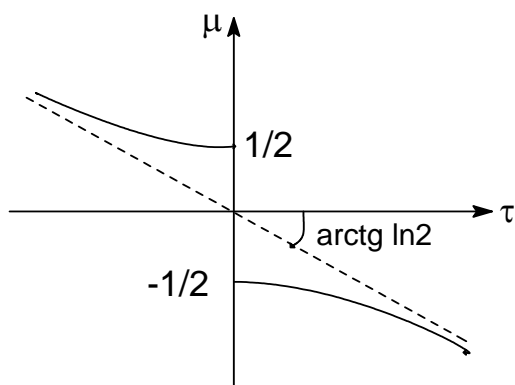


Рис. 2.3

2.4. Большое каноническое и каноническое распределения (ансамбли)

Если одна из контактирующих систем обладает подавляюще большими размерами и энергией по сравнению с другими, то ее

параметры (энергия, число частиц, температура, химический потенциал) в результате контакта и последующей релаксации практически не меняются. Подобные большие системы носят название *резервуаров* или *термостатов*.

Рассмотрим такую проблему: некоторая система находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром, образуя вместе с последним равновесную замкнутую систему с числом частиц N_0 и энергией E_0 . Какова вероятность $p(N, i)$ того, что система имеет N частиц и при этом находится в микросостоянии i с энергией ε_i ? Искомая вероятность пропорциональна весу описанного состояния, равному числу допустимых состояний резервуара, на долю которого остаются $N_0 - N$ частиц и энергия $E_0 - \varepsilon_i$:

$$\frac{p(N_1, i)}{p(N_2, j)} = \frac{g(N_0 - N_1, E_0 - \varepsilon_i)}{g(N_0 - N_2, E_0 - \varepsilon_j)} = \frac{\exp \frac{1}{\tau} (N_1 \mu - \varepsilon_i)}{\exp \frac{1}{\tau} (N_2 \mu - \varepsilon_j)}.$$

Для получения последнего равенства статистические веса выражаются через энтропию ($g = \exp \sigma$), энтропия раскладывается в ряд по степеням $N \ll N_0$ и $\varepsilon \ll E_0$ с точностью до членов первого порядка и используются определения температуры (2.5) и химического потенциала (2.14). Отсюда вытекает *большое каноническое распределение*:

$$p(N, i(N)) = \frac{1}{Z'} \exp \frac{1}{\tau} [N \mu - \varepsilon_i(N)], \quad (2.15)$$

где нормировочный коэффициент Z' – *большая статсумма*. Для обычных макросистем N принимает любое значение; тогда

$$Z' = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp \frac{1}{\tau} (N \mu - \varepsilon_i). \quad (2.16)$$

В дальнейшем будут также рассматриваться ситуации, в которых возможные значения числа частиц ограничены. Для часто встречающейся величины – *абсолютной активности* – используется обозначение $\lambda = \exp(\mu/\tau)$.

Если число частиц системы N зафиксировано, т.е., реализуется лишь тепловой контакт с резервуаром, то имеет место *каноническое распределение (Гиббса)* системы по микросостояниям:

$$p(i) = \frac{1}{Z} \exp(-\varepsilon_i / \tau), \quad (2.17)$$

где *статсумма* $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i / \tau)$.

Фейнман (1978) назвал каноническое распределение «вершиной статистической механики». Величина $p(i)$ представляет собой диагональный матричный элемент статистического оператора ρ в энергетическом представлении, $p(i) = \rho_{ii}$. Таким образом, равновесный статоператор для системы в термостате представляется в виде:

$$\hat{\rho} = \exp(-\hat{H} / \tau) / Sp \exp(-\hat{H} / \tau). \quad (2.18)$$

Гамильтониан системы H , его собственные значения ε_i , а через них и матрица плотности зависят от внешних параметров системы – объема, постоянного магнитного, электрического полей и т.п.

Если система распадается на две независимые части 1 и 2, то

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2, \quad Z = Z_1 Z_2, \quad \text{и, аналогично,} \quad Z' = Z_1' Z_2'. \quad (2.19)$$

Подобно статвесу изолированных систем, статсумма и большая статсумма мультипликативны.

В рассуждениях, приведших к каноническому распределению, на величину системы в термостате никаких ограничений не накладывалось. В принципе это может быть и отдельная частица, если ее взаимодействие с термостатом пренебрежимо мало (гораздо меньше возможных энергий самой частицы) и ее можно в определенном смысле изолировать от термостата и других частиц.

2.4.1. Классическая форма канонического и большого канонического распределений

Классическим аналогом квантового состояния являются клетки фазового пространства объемом $(2\pi\hbar)^s$, где s – число степеней свободы системы. Вероятность пребывания системы в клетке около точки (p, q) дается выражением (2.17) с заменой $i \rightarrow (p, q)$, а вероятность пребывания в объеме $dpdq$ получается умножением этого выражения на число ячеек в указанном объеме:

$$dw(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-H(p, q) / \tau} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (2.20)$$

При вычислении интегралов по фазовому пространству нужно учесть, что состояния (p, q) , полученные перестановкой тождественных (неразличимых) частиц (например, $(p_1 = a, q_1 = b; p_2 = c, q_2 = d)$ и $(p_1 = c, q_1 = d; p_2 = a, q_2 = b)$), ничем друг от друга не отличаются, хотя и занимают разные положения в фазовом пространстве. Их следует

считать одним состоянием, а при вычислении интегралов по фазовому пространству каждое состояние должно учитываться лишь один раз, что иногда отмечается штрихом при знаке интеграла:

$$\overline{f} = \int' f(p, q) dw(p, q). \quad (2.21)$$

В частности, статистический интеграл равен

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \int' \exp[-H(p, q)/\tau] dp dq.$$

Для системы, состоящей из неразличимых частиц, область интегрирования в (2.21) может быть выделена условием

$$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_N,$$

где x — одна из обобщенных координат частицы, без ограничений на импульсы и другие координаты. Перестановка частиц не меняет симметричную подынтегральную функцию, а область интегрирования при этом переходит в другую, равновеликую область фазового пространства. $N!$ таких областей, получающихся в результате всех перестановок, вместе фактически составляют все фазовое пространство (граничные точки повторяются, но множество таких точек пренебрежимо мало по сравнению с остальными точками), что позволяет записать статинтеграл в виде:

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp[-H(p, q)/\tau] dp dq. \quad (2.22)$$

Если система составлена из нескольких сортов частиц, то $N!$ следует заменить на $N_1!N_2!\dots$. Очевидно, что практический расчет средних с использованием канонического распределения можно проводить по формуле (1.2), с интегрированием по всему фазовому пространству, полагая функцию распределения равной

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} \exp[-H(p, q)], \quad Z = \int \exp[-H(p, q)] dp dq.$$

В формулах же, содержащих статистический интеграл отдельно (типа $F = -\tau \ln Z$, где F — свободная энергия, см. ниже раздел 2.5), следует использовать Z в виде (2.22).

Для учета структуры частиц может оказаться необходимым использовать смешанные квантово-классические распределения, например, вычислять вероятность $dw(p, q, i)$ того, что система находится в точке (p, q) фазового пространства и во внутреннем квантовом состоянии i . Подробнее такие распределения рассматриваются на примере идеальных газов в разделе 4.

Классическое большое каноническое распределение:

$$dw(N, p, q) = \frac{1}{Z'} \exp[(N\mu - H_N(p, q))/\tau] (dpdq)_N / (2\pi\hbar)^{3N},$$

$$Z' = \sum_N e^{(\mu N/\tau)} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left[-\frac{H_N(p, q)}{\tau}\right] (dpdq)_N. \quad (2.23)$$

2.4.2. Примеры приложений равновесных распределений

Среднее число частиц и средний квадрат флуктуации числа частиц в системе, находящейся в материальном и тепловом контакте с термостатом:

$$\langle N \rangle = \sum_{N,i} N p(N, i) = \frac{\tau}{Z'} \frac{\partial Z'}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial \ln Z'}{\partial \mu}. \quad (2.24)$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \tau^2 \left[\frac{1}{Z'} \frac{\partial^2 Z'}{\partial \mu^2} - \frac{1}{Z'^2} \left(\frac{\partial Z'}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \tau \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (2.25)$$

Средняя энергия, средний квадрат флуктуации энергии в каноническом ансамбле:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\tau}\right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (-1/\tau)} = \frac{\tau^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}, \quad (2.26)$$

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \tau^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \tau}. \quad (2.27)$$

Поскольку $\langle \Delta E^2 \rangle > 0$, то из последнего равенства следует, что средняя энергия системы с ростом температуры возрастает (теплоемкость положительна).

Вычислим большую статсумму идеальных систем тождественных частиц, для которых $Z_N = Z_1^N / N!$, где Z_1 – одночастичная статсумма:

$$Z' = 1 + \lambda Z_1 + \frac{1}{2} \lambda^2 Z_1^2 + \dots + \frac{1}{N!} \lambda^N Z_1^N + \dots = \exp(\lambda Z_1) \quad (2.28)$$

Отсюда, с учетом (2.24):

$$\langle N \rangle = \lambda Z_1, \quad Z' = e^{\langle N \rangle}. \quad (2.29)$$

Гармонический осциллятор с частотой ω в термостате с температурой τ (энергия отсчитывается от нуля):

$$Z = 1 + e^{-\hbar\omega/\tau} + e^{-2\hbar\omega/\tau} + \dots = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)}; \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}. \quad (2.30)$$

Выражение для энергии совпадает с получаемым из микроканонического распределения (см. задачу 2.4).

Приведем альтернативный рассмотренному ранее способ вычисления энергии и энтропии спиновой системы или системы N двухуровневых «частиц». Будем отсчитывать энергию от нижнего уровня и пользоваться интервалом между уровнями в качестве единицы энергии. Тогда энергии двух состояний частицы равны 0 и 1, статсумма $Z = 1 + \exp(-1/\tau)$, средняя энергия системы $E = N\langle \varepsilon \rangle = N[1 + \exp(1/\tau)]^{-1}$, отсюда $1/\tau = \ln(N/E - 1) = \ln(N - E) - \ln E$. Энтропию находим, исходя из определения (2.5):

$$\sigma(N, E) = \int_0^E \frac{dE}{\tau} = N \ln N - E \ln E - (N - E) \ln(N - E),$$

или, вновь используя обозначение $u = E/N$: $\sigma/N = -u \ln u - (1 - u) \ln(1 - u)$, что совпадает с (2.9) с точностью до сдвига энергии частицы на $1/2$.

2.5. Эквивалентность равновесных ансамблей

Для достаточно больших термодинамических систем, находящихся в равновесии с термостатом, энергия и число частиц, как видно из предыдущего анализа, практически точно совпадают с их наиболее вероятными значениями. Поэтому при вычислении средних значений физических величин для таких систем с равным успехом можно использовать любой из равновесных ансамблей – микроканонический, канонический, большой канонический или другие. Переход между ансамблями осуществляется (в теории мысленным) включением-выключением контактов между рассматриваемыми системами и термостатом, что никак не сказывается на макроскопическом состоянии полной системы.

При расчете флуктуаций некоторых величин различные ансамбли могут приводить к разным результатам. В микроканоническом ансамбле фиксированы полные энергия и число частиц, включение теплового контакта с резервуаром приводит к незначительным флуктуациям энергии системы относительно среднего (фактически совпадающего с наиболее вероятным) значения. Включение диффузионного контакта приводит еще и к флуктуациям числа частиц.

Флуктуации в малых областях изучаемых систем, а также флуктуации параметров отдельных частиц и комплексов частиц могут быть значительными.

2.6. Различные представления энтропии

Энтропия системы, описываемой микроканоническим распределением, может быть представлена в виде $\sigma = -\ln p_i$, где i – любое допустимое состояние. Учитывая, что вероятность недопустимых состояний равна нулю, это выражение можно переписать в виде среднего по всем состояниям:

$$\sigma = -\sum_i p_i \ln p_i = \langle -\ln p \rangle. \quad (2.31)$$

Эта форма записи пригодна и для энтропии локально-равновесных систем. Так, для системы, состоящей из двух равновесных подсистем:

$$\sigma = \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)} = -\sum_{i_1} p_{i_1} \ln p_{i_1} - \sum_{i_2} p_{i_2} \ln p_{i_2} = -\sum_{i_1 i_2} p_{i_1} p_{i_2} \ln(p_{i_1} p_{i_2}) = -\sum_{i_1 i_2} p_{i_1 i_2} \ln p_{i_1 i_2}.$$

Здесь i_1, i_2 – допустимые микросостояния первой и второй подсистем, так что $i_1 i_2$ – допустимые состояния системы.

В силу эквивалентности равновесных ансамблей выражение (2.31) может быть использовано и для других равновесных распределений. Для канонического распределения, после подстановки в (2.31) выражения (2.17), получим:

$$\ln p_i = -\frac{\epsilon_i}{\tau} - \ln Z, \quad \sigma = \frac{1}{\tau} \langle E \rangle + \ln Z, \quad -\tau \ln Z = \langle E \rangle - \tau \sigma \equiv F. \quad (2.32)$$

Величина F в термодинамике определяется как *свободная энергия*. Аналогично, для большого канонического распределения получаем:

$$\sigma = \frac{1}{\tau} \langle E \rangle - \frac{\mu}{\tau} \langle N \rangle + \ln Z', \quad -\tau \ln Z' = \langle E \rangle - \tau \sigma - \mu \langle N \rangle = \Omega, \quad (2.33)$$

где Ω – «*большой потенциал*».

Энтропия (2.31) может быть записана непосредственно через матрицу плотности:

$$\sigma = -Sp(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}), \quad (2.34)$$

или, в классической форме, через функцию распределения:

$$\sigma = -\int \rho \ln \rho d\Gamma. \quad (2.35)$$

Этими соотношениями энтропия определяется и для неравновесных систем.

Энтропия (2.31) фигурирует и в теории информации (не обязательно в применении к большим системам), как усредненная неопределенность (информация) событий, наступающих в результате некоторых испытаний (Н. Мартин, Дж. Ингленд, 1988). Аналогии равновесных распределений могут быть получены из условия максимума информационной энтропии системы при определенных значениях некоторых средних по распределениям (задача 2.20). О связи между информационной и термодинамической энтропией можно прочитать в книге Волькенштейна (1986).

2.7. Функции распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна

В качестве еще одного примера приложения большого канонического распределения получим равновесное распределение невзаимодействующих фермионов и бозонов по одночастичным состояниям (орбиталям). Фермионы – частицы с полуцелым спином, бозоны – с целым. Волновые функции систем этих частиц, соответственно, антисимметричны и симметричны относительно перестановок одинаковых частиц. Функции стационарных состояний могут быть записаны в виде соответствующих линейных комбинаций произведений функций отдельных частиц и полностью определяются указанием чисел частиц, приходящихся на каждую орбиталь. Так, стационарное состояние системы N частиц, относящееся к энергии $\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}$, представляется в виде

$$\Psi_F = A \sum_P (-1)^P \hat{P} \psi_{i_1}(x_1) \dots \psi_{i_N}(x_N), \quad \Psi_B = A' \sum_P \hat{P} \psi_{i_1}(x_1) \dots \psi_{i_N}(x_N) \quad (2.36)$$

для фермионов и бозонов, соответственно, где суммирование проводится по всем перестановкам (P) N частиц (что сводится либо к перестановке координат частиц x_1, \dots, x_N , либо, эквивалентно, к перестановке индексов одночастичных стационарных состояний (i_1, \dots, i_N)), p – четность перестановки, то есть количество парных перестановок (транспозиций), посредством которых может быть достигнута перестановка P . A, A' в (2.36) – нормировочные множители. Функция Ψ_F может быть записана в виде определителя (слэтеровский детерминант), строки которого определяются индексами i_r , а каждый столбец – одной из координат x_s . Поэтому $\Psi_F = 0$ при совпадении хотя бы двух из индексов i_1, \dots, i_N (*принцип запрета Паули*). В любом случае

функции (2.36) вполне определяются, то есть, могут быть выписаны в указанном виде, если задать «числа заполнения» одночастичных состояний, перенумеровав состояния, например, в порядке возрастания их энергии:

$$\Phi_{n_1 n_2 \dots n_i \dots} \equiv |n_1 n_2 \dots n_i \dots\rangle, \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_i \leq \dots \quad (2.37)$$

Как видно, для фермионов $n_i = 0$ или 1 ; функции Ψ_F в (2.36) соответствует вектор (2.37), в котором единицы стоят на местах i_1, \dots, i_N , а остальные n_i равны нулю. Единственным ограничением на числа бозонов в (2.37) при фиксированном полном числе частиц служит условие $\sum n_i = N$.

При внутренних процессах в системе числа заполнения n_i меняются, орбиталь i «отдает» и «получает» частицы с других орбиталей, то есть находится в материальном (и тепловом) контакте с окружением. В среднем на отдельную орбиталь, как правило, приходится очень немного частиц, $\langle n_i \rangle \ll N$, и, если система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, орбиталь можно считать равновесной подсистемой в термостате.

В силу антисимметричности состояний фермионов на каждую орбиталь может попасть не более одной частицы. Поэтому большая статсумма и среднее число частиц на любой орбитали i с энергией ε_i равны:

$$Z' = 1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}, \quad \langle n(i) \rangle \equiv f(i) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/\tau] + 1}. \quad (2.38)$$

Это и есть *распределение Ферми – Дирака*. Значение $\mu(\tau)$ при нулевой температуре, $\mu(\tau = 0) \equiv \varepsilon_F$, называют *энергией Ферми*.

Число бозонов на орбитали не ограничено, поэтому

$$Z' = \sum_{n=0}^{\infty} e^{n(\mu - \varepsilon)/\tau} = \left(1 - e^{(\mu - \varepsilon)/\tau}\right)^{-1},$$

и *распределение Бозе – Эйнштейна* принимает вид:

$$\langle n(i) \rangle = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/\tau] - 1}. \quad (2.39)$$

Поскольку условие $\exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] < 1$ должно выполняться для любых энергий ε , то химпотенциал бозонов $\mu \leq 0$ (отсчет энергий ε ведется с нижнего уровня). $\mu(\tau = 0) = 0$, иначе при $\tau = 0$ $\langle n(i) \rangle = 0$ для всех состояний i .

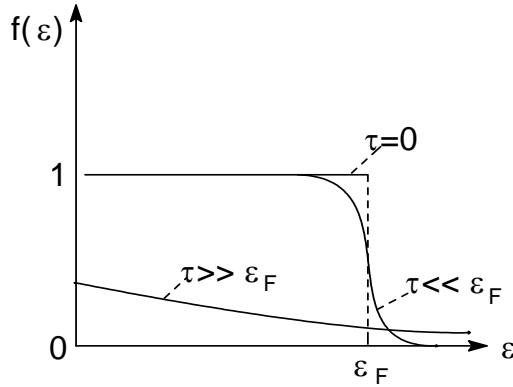


Рис. 2.4

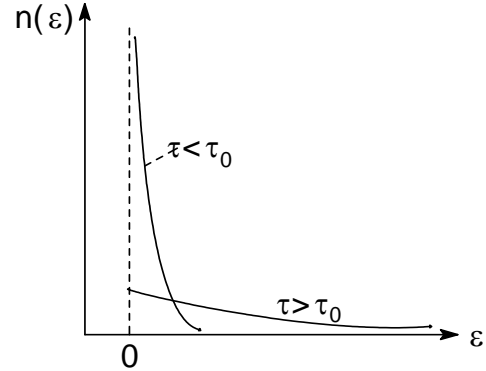


Рис. 2.5

На рис. 2.4 изображены функции распределения Ферми – Дирака при трех различных температурах. При $\tau = 0$ это ступенчатая функция, обрывающаяся при $\varepsilon = \varepsilon_F$. Рис. 2.5 дает представление о виде функции распределения Бозе – Эйнштейна (о «температуре конденсации» τ_0 см. подробнее в разделе 4). Как видно, при высоких температурах различие между распределениями исчезает. Действительно, если $\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] \gg 1$, то единицей по сравнению с этой величиной можно пренебречь, и обе функции $\langle n(i) \rangle$ из (2.38) и (2.39) переходят в функцию распределения Больцмана:

$$f(i) = \exp[(\mu - \varepsilon_i)/\tau] = \lambda \exp(-\varepsilon_i/\tau). \quad (2.40)$$

Альтернативный способ вывода распределений Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна рассматривается в задаче (2.19).

2.8. Дополнения

Другие равновесные ансамбли

Выше мы рассмотрели большое каноническое и каноническое распределения (ансамбли); их также называют, соответственно, $V\mu T$ - и VNT -распределениями – по параметрам системы, которые принимаются в качестве независимых (V – объем). Иногда используется pNT -распределение, описывающее равновесные системы с незафиксированным объемом, находящиеся в термостате с заданными

температурой и давлением (изотермически-изобарические системы). Вероятность того, что объем системы равен V , а сама система находится в микросостоянии k с энергией ε_k , равна

$$p(V, k) = \frac{1}{Z''} \exp\left(-\frac{1}{\tau}[pV + \varepsilon_k(V)]\right). \quad (2.41)$$

Вывести это распределение можно так же, как и большое каноническое распределение, с учетом связи между энтропией и давлением термостата (см. ур. (3.3) следующего раздела). По аналогии с соотношениями (2.32), (2.33) находим $Z'' = \exp(G/\tau)$, где G – термодинамический потенциал Гиббса. Более подробно другие ансамбли обсуждаются в книге Хилла (1960).

Энтропия Колмогорова

Определенная формулами (2.5), (2.31), (2.34) энтропия при развитии системы по механическим уравнениям Лиувилля (1.3), (1.6) не меняется. Размазывание макросистемы по всем допустимым микросостояниям и возрастание энтропии явились простым следствием постулированного определения равновесного состояния замкнутых систем. Детали релаксации открытых систем определяются взаимодействием их с термостатом при контактах, причем энергия взаимодействия должна быть достаточно мала, чтобы вообще можно было говорить о выделенной подсистеме. Релаксация замкнутых систем связана с нарушением идеальной замкнутости, со способами выделения подсистем при описании неравновесных состояний и т.п. Во всех случаях имеет место огрубление системы и, как следствие, эволюция функции распределения к равновесному значению.

В классической статфизике можно поставить вопрос о возрастании энтропии в несколько иной форме. Нельзя ли так переопределить энтропию σ , не меняя механических уравнений движения системы, чтобы она обладала нужными свойствами? Ответ подсказывает картина эволюции фазовой капли статистических систем (рис. 1.2): капля растекается по энергетической гиперповерхности (слою) нитевидным образом, не меняя общего своего начального объема. Ограничим точность определения объема в фазовом пространстве клеткой величины ε . Огрубленный таким способом объем капли $\Delta\Gamma(t)$ растет со временем. Энтропия Колмогорова (или К-энтропия, фактически это

скорость роста величины $\sigma = \ln \Delta \Gamma(t)$ определяется следующим образом [Заславский 1984, Заславский и Сагдеев 1988]:

$$h = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{\overline{\Delta \Gamma(t)}}{\Delta \Gamma_0}, \quad (2.42)$$

где $\Delta \Gamma_0 \sim \varepsilon$ – начальный объем капли. Если величину ε зафиксировать, $\varepsilon = \varepsilon_0$, то время релаксации конечно: $t_0 = h^{-1} \ln \varepsilon_0^{-1}$.

Функция Вигнера

Существует преобразование матрицы плотности системы, позволяющее записывать средние значения физических величин в форме, аналогичной классической [Балеску, 1978, Фейнман, 1978]. Проиллюстрируем его на примере одночастичной матрицы плотности. Введем вначале *преобразование Вейля* произвольного оператора A :

$$A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \int d\mathbf{R} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}\right) \left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \middle| \hat{A} \middle| \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right), \quad (2.43)$$

где $(\mathbf{r} | \hat{A} | \mathbf{r}')$ – матрица оператора A в координатном представлении. Результат преобразования Вейля статистического оператора ρ и является *функцией Вигнера* f . Обратное преобразование

$$(\mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right] f(\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r} + \mathbf{r}'}{2}). \quad (2.44)$$

При наличии спина у частицы матрицы ρ и f должны нести еще спиновые индексы.

Функция Вигнера не является положительно определенной и ее нельзя рассматривать как распределение вероятностей. Однако интегрирование ее по импульсам дает распределение вероятностей пространственных координат (ср.(2.44)), а интеграл по координатам дает распределение по импульсам. Используя определения (2.43), (2.44), можно представить среднее значение величины A в виде:

$$\langle A \rangle = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} / (2\pi\hbar)^3. \quad (2.45)$$

При наличии спина следует еще взять след произведения fA по спиновым переменным.

Некоторые свойства статсумм

Статсумма Z представляет собой преобразование Лапласа плотности распределения микросостояний по энергиям (ср.(2.17), (2.22)):

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} D(E) dE, \quad \beta = 1/\tau. \quad (2.46)$$

Величина $D(E)$ заменяет статвес (ср. (2.8)) или статсумму для микроканонического распределения. Она находится через $Z(\beta)$ обратным преобразованием:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta, \quad \beta' > 0. \quad (2.47)$$

Формулу (2.16) можно рассматривать как дискретный аналог преобразования Лапласа статсуммы Z_N :

$$Z'(\mu\beta) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N. \quad (2.48)$$

Контрольные вопросы

1. Проиллюстрировать закон возрастания энтропии на примере контакта двух спиновых систем $S = 1/2$ с начальной конфигурацией $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow | \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$.

2. Какая отрицательная температура является наиболее горячей?

3. Написать большое каноническое распределение и большую статсумму с использованием обозначения λ для абсолютной активности.

4. Как выглядит большое каноническое распределение для двухкомпонентной системы?

5. Чему равно значение $f(\epsilon)$ на уровне Ферми?

6. Пусть имеются три двукратно вырожденных уровня энергии. Сколько существует способов размещения на них трех электронов?

7. Почему малы вероятности больших флуктуаций?

8. В чем заключается аномальный характер спиновой системы?

9. Чему равно значение энтропии на один спин $S = 1$ в пределе бесконечно больших температур?

10. Перечислите свойства химического потенциала.

11. В чем состоит принцип эквивалентности равновесных ансамблей?

12. Какие величины не флуктуируют в микроканоническом ансамбле?

Задачи

2.1. Пусть $g = CE^N$, где C – константа. Найти энергию как функцию температуры.

2.2. Оценить относительную ошибку, возникающую при использовании $\ln(g_1 g_2)_{\max}$ вместо $\ln g(N, E)$ при вычислении энтропии составной спиновой системы с $N_1 = 10^{22}$, $N_2 = 10$ и $E = 0$ ($N = N_1 + N_2$).

2.3. Найти энтропию решеточного газа $\sigma(N_0, N)$ и энтропию «неравновесного состояния» (N_0, N, R, n) этого газа (см. задачу 1.9). При каком n энтропия $\sigma(N_0, N, R, n)$ достигает максимума?

2.4. Найти энтропию решеточного «бозе-газа», описанного в задаче 1.11.

2.5. Найти энтропию системы N линейных осцилляторов с частотой ω , температуру как функцию энергии, а также энергию, энтропию и химический потенциал как функцию температуры. Нарисовать соответствующие графики.

2.6. Используя каноническое распределение, найти $\langle L \rangle$, если оператор L и гамильтониан H частицы заданы матрицами $\hat{L} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & -a \end{bmatrix}$; $\hat{H} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & -\alpha \end{bmatrix}$.

2.7. Найти среднее значение энергии частицы со спином $S = 1$ как функцию температуры, если ее гамильтониан имеет вид:

$$H = E_0 - a(S_z^2 - 2/3) + b(S_x S_y + S_y S_x), \text{ где } a, b - \text{постоянные.}$$

2.8. Вычислить среднюю энергию системы из двух обменно-связанных частиц со спином $1/2$, помещенной в термостат с температурой τ ; гамильтониан системы равен $H = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \lambda(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$, где \mathbf{B} и λ – постоянные.

2.9. Большая статсумма системы известна как функция τ , V , μ . Найти среднюю энергию и среднее число частиц в системе.

2.10. Молекулы идеального газа адсорбируются поверхностью, имеющей N поглощающих центров. Используя большое каноническое распределение, найти коэффициент адсорбции θ (отношение среднего

числа адсорбированных молекул к N), если энергия молекулы при адсорбции уменьшается на величину ε . Найти зависимость θ от давления газа p (ХП идеального газа $\mu = \tau \ln p/p_0$).

2.11. Кристаллическая решетка, содержащая N атомов, имеет $N' \sim N$ междоузлий. Энергия, необходимая для перехода атома в междоузельное положение (дефекты Френкеля), равна $\varepsilon \gg \tau$. Найти число n атомов ($n \ll N$) в междоузлиях при температуре τ .

2.12. Найти в кристаллической решетке, содержащей N атомов, среднее число n дефектов типа Шоттки (вакансии, образуемые при перемещении атомов на поверхность). Энергия, необходимая для перемещения одного атома, равна $\varepsilon \gg \tau$.

2.13. Доказать тождества:

$$a) \langle E^n \rangle = (\langle E \rangle + \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau})^{n-1} \langle E \rangle,$$

$$b) \langle \Delta E^{n+1} \rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \Delta E^n \rangle + n \langle \Delta E^{n-1} \rangle \tau^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \tau},$$

$$c) \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau^2} \langle \Delta A \Delta E \rangle, \quad d) \left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial a} \right)_{\tau} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle - \frac{1}{\tau} \langle \Delta A \frac{\partial \Delta E}{\partial a} \rangle,$$

где A — произвольная динамическая величина $\Delta A = A - \langle A \rangle$, a — внешний параметр системы.

2.14. Доказать, что среднее значение магнитного момента изотропного парамагнетика равно $M = \tau \partial \ln Z / \partial B$, а его магнитная восприимчивость в слабом магнитном поле $\mathbf{B} \parallel z$ равна $\chi = (1/\tau) \langle M_z^2 \rangle$.

2.15. Одномерная цепочка состоит из $n \gg 1$ звеньев длины ρ , которые могут свободно поворачиваться в соединениях. Найти энтропию цепочки как функцию ее длины l , натяжение F , необходимое для удержания ее концов, как функцию l и температуры.

2.16. Найти среднюю длину молекулы, состоящей из N элементов длины ρ , свободно вращающихся в сочленениях в трехмерном пространстве при данном натяжении F между ее концами и при данной температуре τ .

2.17. Гамильтониан системы равен $H = H_0 + \lambda H_1$, где $\lambda \ll 1$. В представлении, в котором матрица H_0 диагональна, найти матрицу плотности (каноническое распределение) с точностью до линейных по λ слагаемых.

2.18. Найти статсумму, энтропию, энергию и теплоемкость для одномерной модели Изинга, описываемой гамильтонианом

$$H = -J \sum_n \sigma_n \sigma_{n+1},$$

где σ_n принимает два возможных значения, $+1$ и -1 .

2.19. Из условия экстремума энтропии найти заселенности n_i стационарных состояний системы из N невзаимодействующих частиц, обладающих одинаковым энергетическим спектром. Энергия частицы в i -ом состоянии равна ε_i .

2.20. Пусть средние значения экстенсивных переменных x, y, z, \dots системы фиксированы и равны $x_0 (= \sum x_i p_i), y_0, z_0 \dots$. Найти распределения, отвечающие максимуму энтропии при этих условиях.

2.21. Найти матрицу плотности свободной частицы в контакте с термостатом в координатном представлении.

2.22. Доказать, что классическая система не может обладать магнитными свойствами (теорема Бора – Ван Левен).

2.23. Получить формулу (2.44).

2.24. Найти функцию Вигнера свободных бесспиновых частиц.

3. ТЕРМОДИНАМИКА

3.1. Обратимые (равновесные) и необратимые (неравновесные) процессы

Термодинамическими называют такие процессы с участием макроскопических систем, при которых начальное и конечное состояния систем являются термодинамическими. Примером *необратимых процессов* служат процессы релаксации, причем необратимость следует понимать в статистическом смысле. Энтропия замкнутой системы (включающей и термостаты) в таких процессах возрастает.

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если энтропия в замкнутой системе, включающей все участвующие в процессе тела, сохраняется. В каждый момент протекания обратимого процесса система находится в равновесном состоянии, и его можно совершить в обратном направлении. Энтропия подсистем при обратимом процессе может и меняться. Обратимые процессы обычно связаны с изменением внешних условий (а с ними и энергии системы), причем эти изменения должны быть настолько медленными, чтобы успевало установиться равновесное состояние системы, соответствующее моментальным значениям меняющихся параметров. Очень медленно протекающие процессы называются *квазистатическими*. Ясно, что условие «медленности» относительно – время Δt квазистатического процесса изменения некоторого внешнего параметра $\lambda \rightarrow \lambda + \Delta\lambda$ сопоставляется с временем релаксации системы τ_c после мгновенного изменения λ на величину $\Delta\lambda$: $\Delta t \gg \tau_c$.

В отличие от вводного раздела, где обсуждалась обратимость процессов на молекулярном уровне, здесь речь идет об обратимых макроскопических процессах – процессах «без трения».

Напомним названия некоторых часто встречающихся процессов. В термодинамике *адиабатическими* называются процессы в материально- и теплоизолированных системах. При обратимом адиабатическом процессе энтропия не меняется, поэтому такой процесс называют еще *изоэнтропийным*. *Изотермический, изобарический, изохорический* процессы протекают, соответственно, при постоянной температуре, давлении, объеме.

Процесс называется *инфинитезимальным*, если разница начальных и конечных значений параметров системы бесконечно мала. *Цикл* –

процесс, при котором начальные и конечные состояния системы совпадают.

3.2. Давление

При квазистатическом изменении внешних параметров системы (объема, внешнего магнитного поля и т.п.) – «адиабатическом возмущении» – система продолжает оставаться в исходном квантовом состоянии (с теми же квантовыми числами, не происходит квантовых скачков), плавно меняя энергию в соответствии с изменением гамильтониана (см. схему на рис. 3.1).

Рассмотрим для примера газ, заключенный в теплоизолированном сосуде, закрытом поршнем, и соответствующий равновесный (микроканонический) ансамбль. При медленном увеличении объема газа (рис. 3.2) (которого можно добиться, сделав внешнее усилие на поршень чуть меньшим, чем сила, действующая со стороны газа) все члены ансамбля продолжают оставаться в своих квантовых состояниях, число допустимых состояний и энтропия не меняются. Над поршнем совершается работа $\Delta W_i = F_i \Delta x = p_i \Delta V$, где $F_i = p_i S$ – сила, действующая на поршень со стороны газа в i -м состоянии, p_i – давление газа, S – площадь поршня. По закону сохранения энергии эта работа равна убыли энергии газа при расширении, $\Delta W_i = \varepsilon_i(V) - \varepsilon_i(V + \Delta V) = -\Delta \varepsilon_i(V)$. Таким образом, получаем следующие соотношения:

$$p_i = -\Delta \varepsilon_i(V)/\Delta V = [\varepsilon_i(V) - \varepsilon_i(V + \Delta V)]/\Delta V.$$

Усредняя полученное выражение по ансамблю, учитывая, что процесс происходит без изменения энтропии, и полагая ΔV очень малым, находим:

$$p = -\langle \partial \varepsilon_i / \partial V \rangle = -\{E(V + \Delta V) - E(V)\} / \Delta V = -(\partial E / \partial V)_{\sigma, N}. \quad (3.1)$$

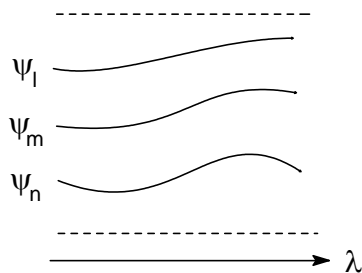


Рис. 3.1. Схема адиабатического изменения спектра системы

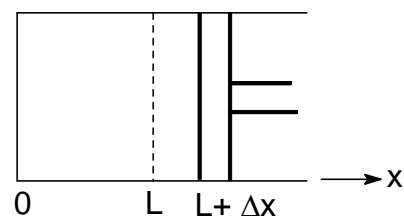


Рис. 3.2.

Здесь, как это принято в феноменологической термодинамике, использованы обозначения давления p ($= \langle p_i \rangle$) и энергии E ($= \langle \varepsilon_i \rangle$) без явного указания того, что это средние по ансамблю.

Для любого внешнего параметра λ можно ввести соответствующую «обобщенную силу» $\Lambda_i = \partial \varepsilon_i / \partial \lambda$. По аналогии с (3.1),

$$\Lambda = \langle \Lambda_i \rangle = (\partial E / \partial \lambda)_{\sigma, N, \dots}$$

Это полезное соотношение можно переписать в виде:

$$\Lambda = (\partial \langle \varepsilon \rangle / \partial \lambda)_{\sigma, \dots} = \langle \partial \varepsilon / \partial \lambda \rangle = \text{Sp} (\rho \partial H / \partial \lambda). \quad (3.2)$$

3.3. Основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов (термодинамическое тождество, соотношение Гиббса)

Пусть многокомпонентная равновесная система характеризуется внутренней энергией E , внешними параметрами $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ и значениями чисел частиц N_r для каждой компоненты. Тогда ее энтропия является функцией этих величин, $\sigma = \sigma(E, \dots, \lambda_s, \dots, N_r, \dots)$, и при бесконечно малом квазистатическом изменении параметров имеем:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\lambda, N} dE + \sum_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda_s} \right)_{E, N, \dots} d\lambda_s + \sum_r \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_r} \right)_{E, \lambda, \dots} dN_r$$

Полагая $d\sigma$, dN_r , все $d\lambda_s$, кроме одного, равными нулю (изоэнтропийный процесс изменения параметра), находим:

$$(\partial E / \partial \lambda_s)_{\sigma, N, \dots} = \Lambda_s = -\tau (\partial \sigma / \partial \lambda_s)_{E, N, \dots} \quad (3.3)$$

В частности, $p/\tau = (\partial \sigma / \partial V)_{E, N}$. С учетом (3.3), (2.5), (2.13) получаем термодинамическое тождество

$$\tau d\sigma = dE - \sum_s \Lambda_s d\lambda_s - \sum_r \mu_r dN_r \quad (3.4)$$

Для однокомпонентной системы с объемом в качестве единственного внешнего параметра:

$$dE = \tau d\sigma - p dV + \mu dN. \quad (3.5)$$

Энергия, передаваемая системе без изменения ее размеров и числа частиц (без совершения механической и химической работы), называется *теплотой*. При обратимых процессах она равна

$$DQ = \tau d\sigma,$$

где обозначение D (неполного дифференциала) подчеркивает невозможность представления соответствующей малой величины в виде полного дифференциала. Передаваемая системе теплота является

функцией процесса в отличие от термодинамических величин, являющихся функциями состояния.

Закон сохранения энергии (*первый закон термодинамики*) имеет место в любых процессах:

$$dE = DQ + DW + DW_{chem}, \quad (3.6)$$

где $DW = -p_e dV$, $DW_{chem} = \mu_e dN$ – соответственно, механическая и «химическая» работа, совершенные термостатом над системой. При наличии внешних источников, не относящихся к термостату, в (3.6) может добавиться работа с их стороны. В равновесии $p = p_e$, $\mu = \mu_e$, и (3.6) переходит в (3.5). Если в системе происходит неравновесный процесс, то ее энтропия возрастает независимо от передаваемой ей теплоты, и мы имеем неравенство

$$\tau_e d\sigma \geq dE + p_e dV - \mu_e dN. \quad (3.7)$$

3.4. Термодинамические системы во внешних электрическом и магнитном полях

Обозначим через $\varepsilon_i(\mathbf{B})$ энергию магнетика в i -м микросостоянии во внешнем магнитном поле \mathbf{B} . При квазистатическом изменении поля

$$d\varepsilon_i(\mathbf{B}) = -\mathbf{M}_i \cdot d\mathbf{B}, \quad (3.8)$$

где $\mathbf{M}_i = -\partial\varepsilon_i(\mathbf{B})/\partial\mathbf{B}$ – полный магнитный момент системы в i -м микросостоянии (ср. раздел 1.7.1). Усредняя (3.8), получим работу внешних источников (поля) в рассматриваемом квазистатическом процессе, и термодинамическое тождество записывается в виде:

$$dE = \tau d\sigma - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}, \quad \mathbf{M} = \langle \mathbf{M}_i \rangle. \quad (3.9)$$

Часто используется другая форма записи термодинамического тождества, в которой в качестве энергии рассматривается величина $E' = E + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$, то есть исходная энергия E за вычетом энергии взаимодействия магнетика с внешним полем:

$$dE' = \tau d\sigma + \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M}. \quad (3.10)$$

Наконец, если добавить к E' энергию магнитного поля в объеме V , занимаемом магнетиком, $E'' = E' + VB^2/8\pi$, и пренебречь магнитострикционными эффектами, то получим еще одну форму записи термодинамического тождества:

$$dE'' = \tau d\sigma + V\mathbf{B} \cdot d(\mathbf{B} + 4\pi\mathbf{M}')/4\pi = \tau d\sigma + (V/4\pi)\mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}, \quad (3.11)$$

где $\mathbf{M}' = \mathbf{M}/V$ – намагниченность (магнитный момент единицы объема) системы, \mathbf{H} – магнитная индукция.

Аналогичные выражения для диэлектриков в электрическом поле \mathbf{E} выглядят следующим образом:

$$dE = \tau d\sigma - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}, \quad (3.9a)$$

$$dE' = \tau d\sigma + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}, \quad (3.10a)$$

$$dE'' = \tau d\sigma + (V/4\pi)\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}, \quad (3.11a)$$

где \mathbf{E} – напряженность электрического поля, $\mathbf{D} = \mathbf{E} + (4\pi/V)\mathbf{P}$ – электрическая индукция, \mathbf{P} – электрический дипольный момент системы.

3.5. Цикл Карно, теоремы Карно

Цикл Карно – обратимый круговой процесс, составленный из двух отрезков адиабат и двух изотерм (рис. 3.3). Изменения p , V в ходе цикла, изображенные на рис. 3.3, качественно соответствуют адиабатическим и изотермическим процессам в газах: изотермическое расширение от состояния a до состояния b , адиабатическое расширение $b - c$, изотермическое сжатие $c - d$ и адиабатическое сжатие $d - a$.

В ходе цикла система (рабочее тело) получает теплоту $\Delta Q_1 = \tau_1 \Delta \sigma$ ($= \sigma_1 - \sigma_2$) от термостата с температурой τ_1 , отдает теплоту $\Delta Q_2 = \tau_2 \Delta \sigma$ термостату 2, в силу закона сохранения энергии совершает работу $W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ над внешним миром, т.е., действует как *тепловая машина*. *Коэффициент полезного действия* машины определяется как отношение работы к теплоте, *полученной* машиной в ходе цикла: $\eta = W/Q_1$.

Первая теорема Карно: кпд обратимого цикла Карно не зависит от рабочего вещества и определяется только температурами горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - \tau_2/\tau_1. \quad (3.12)$$

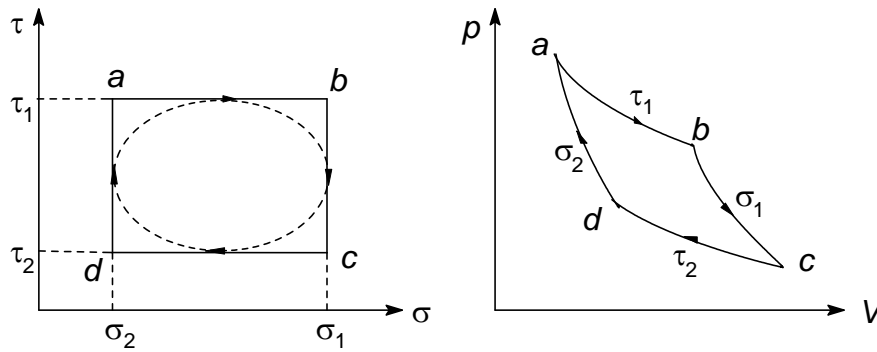


Рис. 3.3. Цикл Карно на диаграммах (σ, τ) и (p, V)

Вторая теорема Карно: кпд любых циклов (обратимых, необратимых, с участием любого числа термостатов; на рис. 3.3а один из возможных циклов изображен пунктиром) не превышает кпд обратимого цикла Карно, если последний осуществлять между термостатами с максимальной и минимальной температурами. Доказательство основано на *неравенстве Клаузиуса*

$$d\sigma \geq DQ/\tau_e, \text{ или } 0 \geq \oint DQ/\tau, \quad (3.13)$$

где знак равенства достигается для обратимых процессов. В цикле выделим участки 1 и 2, на которых $DQ = DQ_1 > 0$ и $DQ = -DQ_2 < 0$. Пусть τ_1 – максимальная температура на участке 1, τ_2 – минимальная на участке 2. Тогда

$$0 \geq \int_1 \frac{DQ_1}{\tau} - \int_2 \frac{DQ_2}{\tau} \geq \frac{1}{\tau_1} \Delta Q_1 - \frac{1}{\tau_2} \Delta Q_2, \quad \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \geq \frac{\tau_2}{\tau_1}, \quad \eta = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \leq 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

3.6. Сводка законов термодинамики

Общее начало термодинамики (нулевой закон) постулирует существование равновесных состояний. Все части равновесной замкнутой системы находятся в состоянии внутреннего равновесия и теплового равновесия между собой, что указывает на наличие единой общей характеристики подсистем (*принцип температуры*). Нулевой закон имеет вероятностный характер; статистическое рассмотрение термодинамической системы указывает на неизбежность *флуктуаций*.

Первый закон – закон сохранения энергии. Энергия может передаваться системе в форме теплоты. Невозможно совершить работу без затраты энергии (создать *вечный двигатель первого рода*).

Второй закон – энтропия замкнутой системы возрастает, а по достижении равновесного состояния остается постоянной, $d\sigma \geq 0$. Закон

можно сформулировать в виде *принципа Клаузиуса*: процесс, при котором не происходит никаких изменений, кроме передачи тепла от горячего тела к холодному, является необратимым. Второй закон в форме *принципа Кельвина (Томсона)* гласит: невозможно создать циклически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения тепла от одного термостата, не совершая при этом никаких других изменений в системе (невозможность *вечного двигателя второго рода*). В противном случае мы могли бы, затратив эту работу, при помощи обратного цикла Карно перенести некоторое количество теплоты от холодного тела к горячему, что противоречит принципу Клаузиуса. Второй закон также носит вероятностный характер – «невозможно» означает «почти невероятно».

Третий закон термодинамики (теорема Нернста – Планка) – энтропия системы при $\tau \rightarrow 0$ стремится к нулю. Действительно, при нулевой температуре система может находиться лишь на низшем уровне энергии, кратность вырождения которого для реальных систем невелика ($g = 1$ для системы спинов в магнитном поле, линейных осцилляторов, частиц в потенциальных ямах). Поэтому энтропия, приходящаяся на одну частицу, практически равна нулю. В рамках феноменологического рассмотрения энтропия определяется с точностью до константы, и третий закон в приведенной форме представляет собой постулат.

3.7. Теплоемкость системы

Теплоемкость определяется количеством теплоты, которую необходимо передать телу для повышения его температуры на единицу:

$$C_x = (DQ/d\tau)_x = \tau(\partial\sigma/\partial\tau)_x. \quad (3.14)$$

Индекс x указывает условия, при которых протекает процесс теплопередачи, последнее равенство строго справедливо лишь для обратимых процессов. C_V означает теплоемкость системы при постоянном объеме, C_p – при постоянном давлении (постоянство массы обычно просто подразумевается). Обратимым образом сообщить телу некоторое количество тепла при постоянном объеме можно, например, так, как изображено на рис. 3.4 (часть цикла Карно).

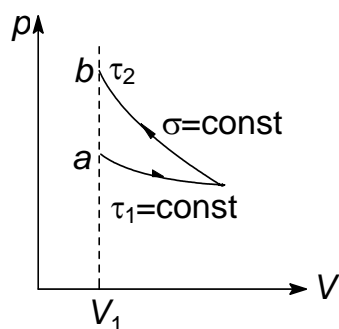


Рис. 3.4

3.8. Термодинамические потенциалы

Помимо метода циклов, в термодинамике широко используется метод потенциалов. *Термодинамическими потенциалами* называют такие функции состояния, из которых простым дифференцированием по параметрам можно получить ряд физических характеристик системы. Ниже приведены наиболее употребительные потенциалы для однокомпонентных жидкостей или газов с указанием естественных параметров; изменения их при изменении соответствующих параметров, вытекающие из основного термодинамического тождества; а также простые соотношения, связывающие потенциалы. Естественные параметры для каждого потенциала определяются как раз указанными следствиями термодинамического тождества.

Энергия	$E(\sigma, V, N)$	$dE = \tau d\sigma - p dV + \mu dN$
Энтропия	$\sigma(E, V, N)$	$\tau d\sigma = dE + p dV - \mu dN$
Энтальпия	$H(\sigma, p, N) = E + pV$	$dH = \tau d\sigma + V dp + \mu dN$
Свободная энергия (Гельмгольца)	$F(\tau, V, N) = E - \tau\sigma$	$dF = -\sigma d\tau - p dV + \mu dN$
Термодинамический потенциал Гиббса	$G(\tau, p, N) = F + pV = \mu N$	$dG = -\sigma d\tau + V dp + \mu dN$
Большой потенциал	$\Omega(\tau, V, \mu) = F - \mu N = -pV$	$d\Omega = -\sigma d\tau - p dV - N d\mu$

Из выражений дифференциалов потенциалов следуют соотношения (уравнения состояния) типа

$$\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_{V, N}, \quad p = -(\partial F / \partial V)_{\tau, N}, \quad \mu = (\partial F / \partial N)_{\tau, V}, \quad (3.15)$$

оправдывающие отнесение свободной энергии к потенциалам. Отметим формальное сходство энтальпии H с энергией E магнетика или диэлектрика.

В процессах, происходящих при постоянном давлении и без изменения массы системы ($dp = dN = 0$), количество теплоты, переданной системе, равно приращению энтальпии ($DQ = \tau d\sigma = dH$), вследствие чего иногда энтальпию называют *тепловой функцией* или теплосодержанием. Аналогично $DQ = dE$ при постоянных V, N . Отсюда вытекают соотношения

$$C_V = (\partial E / \partial \tau)_{V, N}, \quad C_p = (\partial H / \partial \tau)_{p, N}. \quad (3.16)$$

В процессах, происходящих при постоянной температуре (и массе системы), $dF = -pdV$, то есть приращение свободной энергии равно работе, совершенной над системой при сжатии ее внешними силами.

Физические величины подразделяются на *экстенсивные* (*аддитивные*) и *интенсивные*. Первые возрастают пропорционально размерам системы при объединении одинаковых подсистем (членов одного ансамбля) – таковы энергия, объем, масса системы, энтропия – тогда как вторые остаются неизменными (температура, давление, химический потенциал). Отметим, что удельные экстенсивные величины (отнесенные к единице объема, единице массы или к одной частице) являются интенсивными. Потенциал Гиббса – величина аддитивная, $G(p, \tau, aN) = aG(p, \tau, N)$ при любом a . Дифференцируя по a при постоянных p, τ , имеем $G(p, \tau, N) = [\partial G(p, \tau, aN)/\partial(aN)]N = N\mu(p, \tau)$.

Формулы, связывающие разные потенциалы, и соотношения типа (3.15) приводят к так называемым *уравнениям Гиббса-Гельмгольца*:

$$\begin{aligned} F = E - \tau\sigma &= E - \sigma(\partial E/\partial\sigma)_{V,N}, \quad E = F + \tau\sigma = \\ &= F - \tau(\partial F/\partial\tau)_{V,N} = -\tau^2(\partial/\partial\tau)(F/\tau) \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Эти уравнения позволяют получить термодинамические потенциалы как функции иных параметров, чем свои естественные, например, $F(\sigma, V, N)$ или $E(\tau, V, N)$, как в ур. (3.17).

Системы с заданным числом частиц, находящиеся в тепловом контакте с термостатом, описываются каноническим распределением. Поэтому неудивительно, что свободная энергия таких систем просто связана со статсуммой (см. (2.32)). Для канонического ансамбля $\ln p_i = -\varepsilon_i/\tau - \ln Z$; усредняя это выражение по ансамблю и вспоминая определение (2.31) энтропии по Больцману, получаем

$$-\sigma = -E/\tau - \ln Z, \quad \text{или} \quad F = -\tau \ln Z, \quad Z = \exp(-F/\tau). \quad (3.18)$$

Аналогичным образом большой потенциал связан с большой статсуммой (ср. (2.33)):

$$\Omega = -\tau \ln Z', \quad Z' = \exp(-\Omega/\tau). \quad (3.19)$$

Теперь большое каноническое распределение можно переписать в виде, сходном с «обобщенным распределением» (ср. Хилл, 1960):

$$p(V, N, i) = \exp[(-1/\tau)(pV - \mu N + \varepsilon_i)].$$

Соотношения (3.18), (3.19) открывают возможность расчета потенциалов на основе микроскопических моделей. Иной путь нахождения потенциалов основан на феноменологически

установленных функциональных соотношениях между параметрами термодинамической системы (*уравнениях состояния*). Так, для идеального газа $pV = N\tau$, и на основе ур.(3.15)

$$F = - \int p dV = - N\tau \ln V + C(N, \tau),$$

где C – произвольная функция числа частиц и температуры. Если учесть, что F является аддитивной функцией, $F = Ng(V/N, \tau)$, то

$$F = N\tau \ln(N/V) + Nf(\tau). \quad (3.20)$$

Уточнить вид функции $f(\tau)$ можно, если воспользоваться еще одним эмпирическим соотношением, $E = C_V \tau$.

Уравнение состояния газообразной системы Ван-дер-Ваальса, более точно отображающее свойства плотных газов:

$$(p + N^2 a/V^2)(V - Nb) = N\tau, \quad (3.21)$$

где a и b – постоянные параметры. Вычисляя подобным же образом свободную энергию, получим:

$$F_{V.V.} = F_{id} - N\tau \ln[(V - Nb)/V] - N^2 a/V. \quad (3.22)$$

В заключение раздела отметим, что нетрудно распространить определение различных потенциалов для других (чем p и V) наборов переменных, а также на многокомпонентные системы. Можно также по аналогии с энтропией ввести термодинамические потенциалы для неравновесных систем [Леонтович, 1983, с. 105].

3.8.1. Соотношения Максвелла

Перекрестные вторые производные термодинамических потенциалов позволяют получить *соотношения взаимности Максвелла*. Например,

$$\partial^2 G / \partial p \partial \tau = -(\partial \sigma / \partial p)_{\tau, N} = (\partial V / \partial \tau)_{p, N} \text{ и т.п.} \quad (3.23)$$

Вторые производные (термодинамические коэффициенты) часто представляют собой стандартные экспериментально измеряемые величины; например,

$$\begin{array}{ll} \text{коэффициент теплового} & \alpha_V = (1/V)(\partial V / \partial \tau)_p \\ \text{расширения} & \end{array} \quad (3.24)$$

$$\begin{array}{ll} \text{изотермическая} & \kappa_\tau = -(1/V)(\partial V / \partial p)_\tau \\ \text{сжимаемость} & \end{array} \quad (3.25)$$

$$\begin{array}{ll} \text{адиабатическая} & \kappa_\sigma = -(1/V)(\partial V / \partial p)_\sigma = \\ \text{сжимаемость} & = -(1/V)(\partial^2 H / \partial p^2)_\sigma \end{array} \quad (3.26)$$

3.9. Некоторые свойства якобианов и их приложение в термодинамике

При установлении связей между различными физическими величинами помимо соотношений Максвелла широко используются свойства функциональных определителей (якобианов):

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} \\ \frac{\partial v(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial v(x, y)}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Перечислим ряд свойств на примере определителей второго порядка:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y &= \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}, \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z; \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1; \\ \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} &= - \frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

переход от одних переменных к другим:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad (3.28)$$

Проиллюстрируем применение указанных методов на двух примерах. Выразим сначала изменение температуры при адиабатическом изменении давления через коэффициент теплового расширения:

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_p = \frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(\tau, p)} \frac{\partial(\tau, p)}{\partial(\sigma, p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p \left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p = \frac{\tau V}{C_p} \alpha_V.$$

Первое равенство в этой цепочке – соотношение Максвелла, получаемое дифференцированием энтальпии по давлению и энтропии. Далее найдем *связь между C_p и C_V* :

$$\begin{aligned} C_V &= \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_V = \tau \frac{\partial(\sigma, V)}{\partial(\tau, p)} \frac{\partial(\tau, p)}{\partial(\tau, V)} = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_\tau \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p \right\} = \\ &= C_p + \tau \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p^2 = C_p - \tau V \alpha_V^2 / \kappa_\tau, \end{aligned} \quad (3.29)$$

или

$$C_p = C_V - \tau \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V^2. \quad (3.30)$$

3.10. Условия равновесия термодинамических систем

Общим условием равновесия замкнутых систем является максимальность их энтропии. При любом отклонении от равновесия (в том числе при флуктуациях) энтропия уменьшается, $\Delta\sigma < 0$.

Для тела с постоянным объемом и массой ($V, N = \text{const}$), находящегося в тепловом контакте с термостатом при температуре τ_0 , условием равновесия является минимальность свободной энергии. Действительно, при отклонении от равновесия объединенной замкнутой системы тело + термостат,

$$\Delta(\sigma + \sigma_0) < 0,$$

где индекс 0 относится к термостату. Но $\Delta\sigma_0 = \Delta E_0/\tau_0 = -\Delta E/\tau_0$, поскольку термостат все время находится в равновесии, а суммарная энергия замкнутой системы при любых процессах сохраняется. Отсюда

$$\Delta(\sigma + \sigma_0) = -(1/\tau_0)\Delta(E - \tau_0\sigma) < 0, \quad \Delta F > 0,$$

то есть, равновесная свободная энергия минимальна.

Объем тела, находящегося в контакте с термостатом при постоянном давлении, может меняться, но $\Delta(V + V_0) = 0$, так что

$$\Delta\sigma_0 = -\Delta E/\tau_0 - (p_0/\tau_0)\Delta V, \text{ и } \Delta(\sigma + \sigma_0) = -(1/\tau_0)\Delta G < 0.$$

Таким образом, условием равновесия в этом случае оказывается минимальность термодинамического потенциала Гиббса.

3.10.1. Принцип максимальной работы

Несколько более острый путь вывода условий равновесия позволяет сформулировать *принцип максимальной работы*. Пусть тело находится в резервуаре, но не обязательно в тепловом равновесии с ним; кроме того, тело связано с внешним источником, теплоизолированным от системы, над которым может производиться работа (или которое служит источником работы). Работа, совершаемая над источником, равна убыли энергии системы,

$$\Delta W = -\Delta(E + E_0) = -\Delta E - \tau_0\Delta\sigma_0 + p_0\Delta V_0 \leq -\Delta(E - \tau_0\sigma + p_0V). \quad (3.31)$$

Она максимальна в случае, когда процесс установления равновесия совершается «обратимо», $\Delta(\sigma + \sigma_0) = 0$. Такая возможность обеспечивается как раз подключением внешнего источника работы. На рис. 3.5 изображена зависимость энтропии равновесной замкнутой системы тело + резервуар от энергии.

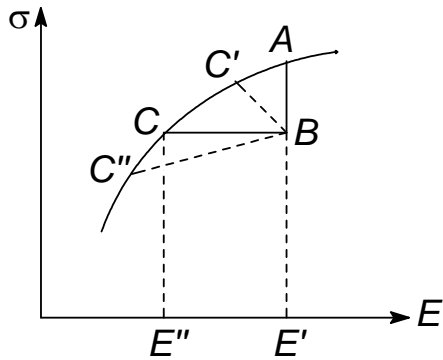


Рис. 3.5

Равновесному состоянию с энергией E' соответствует точка A , неравновесным – точки на отрезке AE' , допустим, B (поскольку тепловой резервуар очень велик по сравнению с телом, точка B очень близка к A). В отсутствие внешних источников работы эволюция системы изобразится как продвижение точки B в направлении A . При подключении внешних объектов, над которыми совершается работа, система может достичь любого равновесного состояния C' на отрезке кривой AC (энтропия в точке C равна энтропии в точке B). Максимальная работа получается при установлении равновесия в системе вдоль отрезка BC : $B \rightarrow C$. Точно так же, неравновесное («флуктуационное») состояние B может быть достигнуто из равновесных C'' , C с затратой внешней работы. Минимальная работа затрачивается, если в качестве исходного взять состояние C , так что неравновесное состояние B достигается «обратимым» процессом CB , без изменения энтропии.

Если внешних источников нет, $\Delta W = 0$, то в процессе установления равновесия в системе $\Delta(E - \tau_0 \sigma + p_0 V) < 0$, то есть убывает величина $G' = E - \tau_0 \sigma + p_0 V$, достигая в равновесии минимального значения. В равновесии τ_0 , p_0 совпадают с температурой и давлением тела, и G' – термодинамический потенциал Гиббса. Если объем V постоянен, то в равновесии минимальна свободная энергия F .

3.11. Термодинамические неравенства

Условия равновесия позволяют получить целый ряд *термодинамических неравенств*. Пусть, например, отклонение тела от равновесия характеризуется параметрами $\Delta\sigma$, ΔV , тогда $\Delta G = \Delta E - \tau_0 \Delta\sigma + p_0 \Delta V > 0$. При малых отклонениях, с точностью до членов второго порядка по $\Delta\sigma$, ΔV :

$$\Delta G = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_V - \tau_0 \right] \Delta\sigma + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\sigma + p_0 \right] \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \sigma^2} \Delta\sigma^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma \partial V} \Delta\sigma \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 \right].$$

Эта величина положительна при любых значениях $\Delta\sigma$ и ΔV , во-первых, если

$$(\partial E / \partial \sigma)_V = \tau = \tau_0, \quad (\partial E / \partial V)_\tau = -p = -p_0,$$

во-вторых, если

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \sigma^2} \right)_V = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma} \right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_\sigma = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\sigma > 0, \quad \text{откуда } C_V > 0, \quad \kappa_\sigma > 0 \quad (3.32)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \sigma \partial V} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \sigma^2} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) = \frac{\partial(\tau, p)}{\partial(\sigma, V)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\tau \frac{\tau}{C_V} < 0,$$

или

$$(\partial V / \partial p)_\tau < 0, \quad \kappa_\tau > 0 \quad (3.33)$$

Таким образом, энтропия монотонно возрастает с температурой как при постоянном объеме V , так и давлении p , энергия монотонно растет с температурой при заданном V и т.п.

3.12. Адиабатические процессы.

Использование их для получения низких температур

При адиабатическом расширении системы

$$d\sigma = 0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_V d\tau + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau dV; \quad d\tau = - \frac{\tau}{C_V} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau dV.$$

Но
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau = \frac{\alpha_V}{\kappa_\tau},$$

и поскольку $\frac{\alpha_V}{\kappa_\tau} = \frac{C_p - C_V}{\alpha_V \tau V}$, то

$$d\tau = -\frac{\gamma - 1}{V\alpha_V} dV, \quad \text{где } \gamma = C_p/C_V. \quad (3.34)$$

Поскольку $\gamma > 1$ и обычно $\alpha_V > 0$, то адиабатическое расширение приводит к понижению температуры системы. Для идеального газа $\alpha_V = 1/\tau$, и в области температур, где $\gamma = \text{const}$, интегрирование уравнения (3.34) приводит к уравнению Пуассона

$$\tau V^{\gamma-1} = \text{const}, \text{ или } pV^\gamma = \text{const}. \quad (3.35)$$

Очевидно, этот способ охлаждения систем ограничен областью температур, в которой тело существует в газообразном состоянии. Для получения температур, значительно более низких, чем температура сжижения гелия (4,2 К), можно использовать адиабатическое размагничивание парамагнитных кристаллов.

3.12.1. Метод адиабатического размагничивания

Изменением объема в процессе намагничивания-размагничивания пренебрежем, тогда изменение свободной энергии можно записать так:

$$dF = -\sigma d\tau - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}, \text{ т.е., } (\partial \sigma / \partial \mathbf{B})_\tau = (\partial \mathbf{M} / \partial \tau)_B,$$

и в адиабатическом процессе $d\tau = -(\tau/C_B)(\partial \mathbf{M} / \partial \tau)_B \cdot d\mathbf{B}$, где \mathbf{M} – магнитный момент системы, C_B – теплоемкость при постоянном внешнем поле \mathbf{B} .

Наглядно процесс понижения температуры парамагнетика можно проследить на диаграммах (σ, τ) , изобразив зависимость энтропии от температуры при различных значениях внешнего магнитного поля. Парамагнетик можно представить себе как совокупность двух подсистем – кристаллической решетки и спиновой системы (для определенности $S = 1/2$), связанных между собой спин-решеточным взаимодействием. Поэтому $\sigma = \sigma_{\text{крист}} + \sigma_{\text{сп}}$, энтропия спиновой подсистемы (ср. ур. (2.11))

$$\sigma_{\text{сп}} = N_{\text{сп}} \{ (\gamma B / \tau) [1 + \exp(\gamma B / \tau)]^{-1} + \ln[1 + \exp(-\gamma B / \tau)] \},$$

где $N_{\text{сп}}$ – число парамагнитных центров. При $B \rightarrow \infty$, $\sigma_{\text{сп}} = 0$, при $B = 0$, $\sigma_{\text{сп}} = N_{\text{сп}} \ln 2$; на рис. 3.6 изображена зависимость $\sigma_{\text{сп}}(\tau)$ для двух значений B_1 и B_2 внешнего магнитного поля.

В следующем разделе будет показано, что при низких температурах ($\tau \ll \theta_D$) теплоемкость решетки пропорциональна кубу температуры; в дебаевской модели

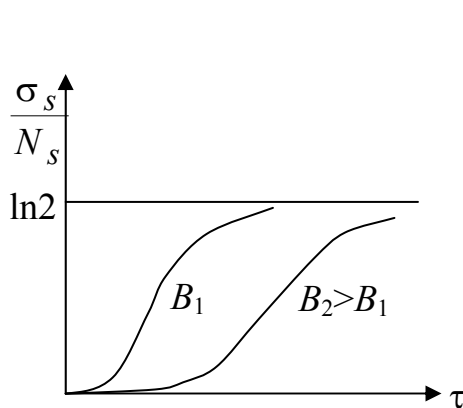


Рис. 3.6

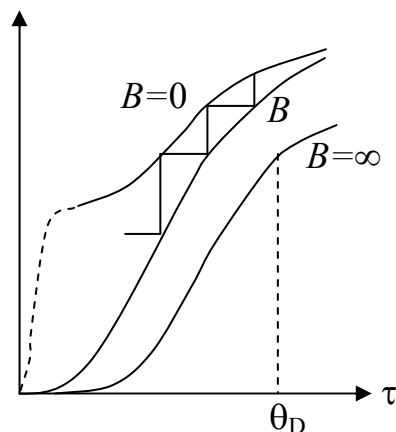


Рис. 3.7

$$C_{\text{крист}} = A\tau^3, \quad A = (12\pi^4 N_{\text{ат}} / 5\theta_D^3),$$

где $N_{\text{ат}}$ – число всех атомов в кристалле (ясно, что $N_{\text{ат}} > N_{\text{сп}}$), θ_D – температура Дебая. Соответственно, $\sigma_{\text{крист}}(\tau) = A\tau^3/3$. При высоких температурах $C_{\text{крист}}$ перестает зависеть от температуры и зависимость $\sigma_{\text{крист}}(\tau)$ переходит в логарифмическую. Примерный график $\sigma_{\text{крист}}(\tau)$ дает нижняя кривая на рис. 3.7; мы можем считать, что он изображает полную энтропию парамагнетика при $B \rightarrow \infty$. Полная энтропия при $B = 0$ получается сдвигом $\sigma(B = \infty)$ на $N_{\text{сп}} \ln 2$ вверх. На рисунке приведен также график $\sigma(\tau)$ при некотором конечном поле B .

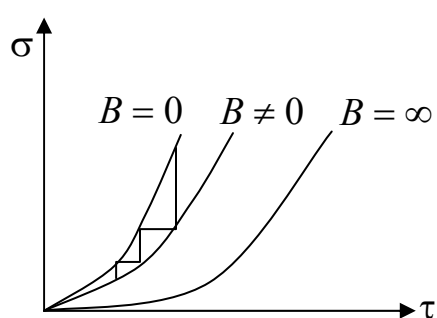
Процесс охлаждения представляет собой изотермическое намагничивание парамагнетика от 0 до B (вертикальные отрезки ломаной на рис. 3.7), и последующее адиабатическое размагничивание. Видно, что эффективность процесса ($|\Delta\tau|$ при размагничивании) растет с понижением температуры, но кажется, что на каком-то этапе при полном размагничивании достигается нулевая температура. Этот парадокс связан с излишней идеализацией спиновой системы, приводящей к нарушению третьего закона термодинамики. Парадокс разрешается при учете взаимодействия между спинами, которое при низких температурах приводит к появлению эффективных внутренних полей, выстраивающих (упорядочивающих) спины. Поэтому даже в

отсутствие внешнего поля энтропия спинов с понижением температуры рано или поздно обратится в 0 (пунктирная линия на рис. 3.7), тем раньше, чем сильнее взаимодействие. Возможные температуры упорядочивания (разные для разных типов спинов) как раз и ограничивают область применимости рассмотренного метода получения низких температур. Другие важные факторы – скорость спин-решеточной релаксации, скорость теплопередачи между парамагнетиком и окружающим резервуаром.

3.13. Следствия третьего закона термодинамики

Мы убедились выше, что никаким конечным числом процессов намагничивания-размагничивания системы (вообще – изотермических и адиабатических процессов изменения внешних условий, в которых находится система) невозможно достичь абсолютного нуля температуры. Действительно, при крайних достижимых значениях внешних параметров (B, V и т.д.) функции $\sigma(\tau, B)$ при $\tau \rightarrow 0$ сходятся к одной точке (нулю, рис. 3.8). Это приводит к *альтернативной формулировке третьего закона термодинамики* – невозможно достичь абсолютного нуля температуры.

Другие следствия третьего закона: теплоемкость стремится к нулю при $\tau \rightarrow 0$, ибо в противном случае энтропия



$$\sigma(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{C}{\tau} d\tau + \sigma_0$$

обращалась бы в бесконечность. Кроме того, $\alpha_V = 0$ при $\tau = 0$, ибо $(\partial V / \partial \tau)_p = -(\partial \sigma / \partial p)_\tau$, а σ при $\tau = 0$ не зависит от p . Точно так же $(\partial p / \partial \tau)_V = 0$ при $\tau = 0$ и т.п.

Рис. 3.8

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры обратимых и необратимых процессов.
2. Почему при квазистатическом изменении внешних параметров не меняется энтропия системы?

3. Напишите основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов.
4. Приведите примеры величин, не являющихся функциями состояния системы.
5. Какие системы называют термостатами?
6. Сформулируйте теоремы Карно.
7. Что такое нулевой закон термодинамики?
8. Приведите различные формулировки первого закона термодинамики.
9. Приведите различные формулировки второго закона термодинамики.
10. Сформулируйте третий закон термодинамики.
11. Какие термодинамические потенциалы вы знаете?
12. Найдите связь между внутренней энергией системы и ее большим потенциалом.
13. Какие параметры называются экстенсивными и интенсивными?
14. Обобщите соотношение $G = \mu N$ на двухкомпонентную систему.
15. Как связаны свободная энергия и статсумма? большой потенциал и большая статсумма?
16. Приведите примеры соотношений Максвелла, исходя из выражения $d\sigma(E, V, N)$.
17. Сформулируйте принцип максимальной работы.
18. Приведите самый общий вид дифференциального уравнения обратимого адиабатического процесса.
19. Перепишите в виде якобиана выражение $(\partial E / \partial \tau)_{V, N}$.

Задачи

3.1. Известно, что для некоторого вещества $(\partial p / \partial \tau)_V = A + BV + C\tau$ и $C_V = a + bV + c\tau + (1/2)dV^2 + eV\tau + (1/2)f\tau^2$, где $A, B, C, a, b, c, d, e, f$ – постоянные. Найти соотношения между этими постоянными. Найти наиболее общее выражение для свободной энергии, согласующееся с этими данными.

3.2. Найти термодинамический потенциал системы, если $C_V = aV\tau^3$, $p = b\tau^4$; a, b – постоянные коэффициенты.

3.3. Доказать соотношение $dp = -dV/(\kappa_\tau V) + \alpha_V d\tau / \kappa_\tau$.

3.4. Доказать, что пересечение двух квазистатических адиабат невозможно, так как это приводит к нарушению принципа Томсона.

3.5. Показать, что следующие процессы необратимы: а) свободное адиабатическое расширение газа, б) процесс Джоуля-Томсона, то есть адиабатическое расширение газа из состояния с давлением p до $p + dp$ ($dp < 0$).

3.6. Доказать неравенства: $(\partial\sigma/\partial p)_H < 0$, $(\partial\sigma/\partial V)_E > 0$.

3.7. Доказать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} 1) \left(\frac{\partial\tau}{\partial V} \right)_E &= \frac{1}{C_V} \left(p - \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V \right), \quad 2) \left(\frac{\partial\tau}{\partial p} \right)_\sigma = \frac{\tau}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p, \\ 3) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\sigma &= \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau, \quad 4) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau + \frac{\tau}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p^2, \\ 5) \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\tau, V} - \mu &= -\tau \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau} \right)_{V, N}, \quad 6) \tau \left(\frac{\partial N}{\partial \tau} \right)_{V, \mu/\tau} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\tau, V}, \\ 7) \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_\tau &= \tau \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \tau^2} \right)_V, \quad 8) \left(\frac{\partial E}{\partial \tau} \right)_{V, \mu/\tau} - \left(\frac{\partial E}{\partial \tau} \right)_{V, N} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\tau, V}^2 \geq 0, \\ 9) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\sigma &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\tau - \frac{\tau}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V^2. \end{aligned}$$

3.8. Получить выражение для теплоемкости C_V в переменных τ , μ , V .

3.9. Вычислить $\left(\frac{\partial\tau}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V} \right)_p - \left(\frac{\partial\tau}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial\sigma}{\partial p} \right)_V$.

3.10. Показать, что а) если объем системы линейно зависит от температуры, то C_p не зависит от давления; б) если давление линейно зависит от температуры, то C_V не зависит от объема.

3.11. Найти уравнение состояния системы, для которой $(\partial E/\partial V)_\tau = 0$, $(\partial H/\partial p)_\tau = 0$.

3.12. Найти работу, производимую над идеальным газом, и количество тепла, получаемое им, когда газ совершает круговой процесс, состоящий из: а) двух изохорных и двух изобарных процессов, б) двух изохор и двух изотерм, в) двух изотерм и двух адиабат, г) двух изобар и двух изотерм, д) двух изобар и двух адиабат.

3.13. Вычислить КПД в процессах, изображенных на приведенных ниже рисунках. Рабочее тело – одноатомный идеальный газ.

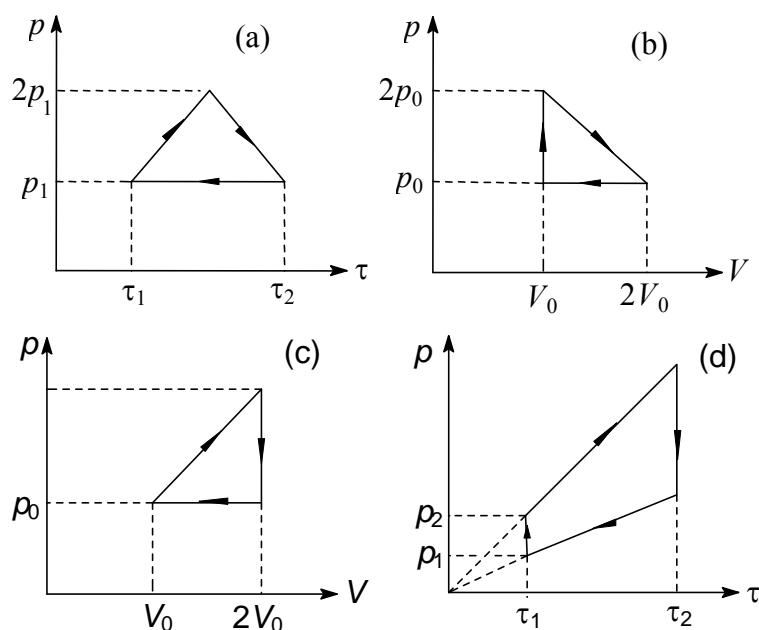


Рис. к задаче 3.13.

3.14. Два одинаковых шара с массами m и постоянной удельной теплоемкостью C имеют температуры τ_1 и τ_2 . Найти изменение энтропии шаров после установления теплового равновесия в результате контакта.

3.15. Рассмотреть все возможные процессы, с помощью которых тело с теплоемкостью C может охладиться путем отдачи тепла от температуры τ_1 до τ_0 . Как добиться того, чтобы работа, совершаемая при этом процессе, была максимальной? Какова эта максимальная величина? C – постоянная.

3.16. Найти максимальную работу, которую можно получить при расширении одноатомного идеального газа в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . В начальном состоянии энергия газа равна E_0 .

3.17. Найти уравнение процесса, происходящего с одноатомным идеальным газом при постоянной теплоемкости C .

3.18. Для газа Ван-дер-Ваальса вычислить

- разность $C_p - C_V$
- внутреннюю энергию
- работу, совершаемую над газом в изотермическом процессе
- работу, совершаемую над газом в адиабатическом процессе
- уравнение политропического процесса с постоянной теплоемкостью C
- максимальную работу, которую можно получить при расширении газа в пустоту от объема V_1 до объема V_2 , начальная температура равна τ_1 .
- изменение температуры газа при расширении в пустоту.

3.19. Вычислить разность теплоемкостей $C_E - C_D$ для изотропного диэлектрика (E – напряженность электрического поля, D – электрическая индукция). Уравнение состояния диэлектрика $D = \varepsilon(\tau)E$, ε – диэлектрическая проницаемость.

3.20. Доказать, что внутренняя энергия E' парамагнетика, намагниченность которого равна $M = f(B/\tau)$, не зависит от напряженности внешнего магнитного поля B .

3.21. Пусть парамагнетик – система N спинов ($S = 1/2$) в кристаллической матрице – намагничивается при температуре τ_0 практически до полного насыщения. Как изменится температура системы в результате квазистатического адиабатического размагничивания до $B = 0$? Теплоемкость решетки $C_V = A\tau^3$, A – константа, объем системы не меняется в процессах намагничивания-размагничивания.

3.22. Магнетик помещен в поле B и находится под внешним давлением p . Вывести зависимость между объемной магнитострикцией $(\partial V/\partial B)_p$ и пьезомагнитным эффектом $(\partial M/\partial P)_B$ для обратимого изотермического намагничивания. Вычислить относительное изменение объема при магнитострикции в слабом поле, возрастающем от 0 до B , считая, что намагниченность постоянна по объему тела.

3.23. Скорость звука в газе или жидкости определяется как $u^2 = (\partial p / \partial \rho)_\sigma$, где ρ – плотность вещества. а) Выразить скорость звука через изотермический модуль сжатия $K_T = \rho(\partial p / \partial \rho)_\tau$. б) Вычислить скорость звука в идеальном газе и газе Ван-дер-Ваальса.

4. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

4.1. Одночастичный спектр

Предварительным этапом исследования идеальных систем является расчет спектра энергий отдельной частицы системы. В случае идеальных газов исходным является спектр частицы, свободно перемещающейся внутри заданного объема (см. раздел 1.7.3).

Если частица обладает внутренней структурой (атом, молекула), ее гамильтониан представляется как сумма двух частей – энергии поступательного движения частицы как целой (рассмотренной выше) и внутренней энергии частицы в системе отсчета, связанной с центром масс, $H_{\text{внутр}}$. Возможные энергии и соответствующие состояния:

$$\varepsilon_{ni} = \varepsilon_n + \varepsilon_i, \quad \psi_{ni} = \psi_n \psi_i, \quad (4.1)$$

где ε_i , ψ_i – решения уравнения Шредингера с гамильтонианом $H_{\text{внутр}}$.

Для молекулы $H_{\text{внутр}}$ приближенно складывается из электронной части, энергии колебаний молекулы и вращательной части. При наличии спина ядер сюда может добавиться зеемановская энергия ядер в магнитном поле. В отсутствие магнитного поля наличие ядерного спина фактически учитывается как дополнительное вырождение электронных уровней энергии (каждое ядро со спином I вносит в кратность вырождения фактор $2I + 1$). Поэтому в дальнейшем мы не будем специально выделять вклад ядерного спина. Колебания обычно рассматриваются в гармоническом приближении, а вращения для простоты – в модели «жесткого волчка», пренебрегая изменением расстояний между ядрами при колебаниях. В случае двухатомной молекулы имеется лишь одна колебательная степень свободы, две вращательные («ротатор»), и

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{evK} = \varepsilon_e + \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) + (\hbar^2 / 2J)K(K + 1), \quad \psi_i = \psi_e \psi_v \psi_{K\mu}, \quad (4.2)$$

где $J \sim Ma_0^2$ – момент инерции молекулы, K – возможные значения момента вращения (целые числа), μ – проекции момента K , a_0 – радиус Бора (мера средних расстояний между частицами в небольших молекулах). Приблизительные порядки величин электронных возбуждений, колебательных ($\omega \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ сек}^{-1}$), вращательных и поступательных, выраженные в Кельвинах, соответственно:

$$\tau_e \sim e^2/ka_0 \sim 10^5 \text{ K}, \quad \tau_v \sim \hbar\omega/k \sim 10^3 \text{ K},$$

$$\tau_r \sim \hbar^2/kMa_0^2 \sim 10 \text{ K}, \quad \tau_t \sim \pi^2 \hbar^2/kML^2 \sim 10^{-14} \text{ K}. \quad (4.3)$$

Энергия электронного возбуждения молекул (и атомов) здесь грубо оценивается как средняя потенциальная энергия электрона, по порядку величины равная энергии ионизации атомов (для атома водорода $\varepsilon_n = -e^2/2a_0n^2$). Она в большинстве случаев существенно больше комнатной температуры; отсюда вытекает, что при комнатных температурах и ниже атомы и молекулы находятся в основном электронном состоянии (подробнее см. разделы 4.2 и 4.3). Величины τ_r и τ_t (и косвенно τ_v) сильно зависят от массы молекулы, быстро убывая с ее возрастанием. Приведенные числа соответствуют легким молекулам с массами порядка массы протонов, размер ящика $L \sim 1$ см. Как видно, даже для самых легких реальных газов τ_t намного меньше сколь угодно низких из достижимых температур.

Для элементарных частиц со спином в качестве i выступают спиновые квантовые числа; в отсутствие внешних магнитных полей полагаем $\varepsilon_i = 0$.

Если число частиц N в системе (однокомпонентной) зафиксировано, то химический потенциал можно найти из уравнения

$$N = \sum_{ni} f_{ni}, \quad (4.4)$$

а энергия определяется выражением

$$E = \sum_{ni} \varepsilon_{ni} f_{ni}. \quad (4.5)$$

Распределение частиц по состояниям ni определяется функциями Ферми – Дирака или Бозе – Эйнштейна, но сначала рассмотрим идеальный газ в классическом режиме.

4.2. Классический идеальный газ

В классическом пределе $f(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau) \ll 1$ для всех ε и

$$N = \lambda \sum_{ni} \exp[-(\varepsilon_n + \varepsilon_i)/\tau] = \lambda Z_1, \quad Z_1 = Z_{1i} Z_{1t}, \quad Z_{1i} = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/\tau),$$

где Z_1 – «одночастичная» статсумма, а Z_{1t} – «трансляционная» статсумма:

$$Z_{1t} = \sum_n \exp(-\varepsilon_n/\tau).$$

Слагаемые в Z_{1l} очень медленно меняются с изменением \mathbf{n} , поэтому сумму можно заменить интегралом:

$$Z_{1l} = \iiint \exp\left(-\frac{2\pi^2\hbar^2}{ML^2\tau}n^2\right)dn_1dn_2dn_3 = \left(\frac{ML^2\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{V_Q}, \quad (4.6)$$

где $V_Q = (2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}$ – «квантовый объем». Отсюда $\lambda = cV_Q/Z_{1i}$, где $c = N/V$ – концентрация, и

$$\mu = \tau \ln c V_Q - \tau \ln Z_{1i}. \quad (4.7)$$

Энергия системы (ср. (2.26)):

$$\begin{aligned} E &= \sum_{ni} \varepsilon_{ni} f_{ni} = \lambda \tau^2 (\partial Z_1 / \partial \tau)_V = (N/Z_1) \tau^2 (\partial Z_1 / \partial \tau) = \\ &= N \tau^2 (\partial \ln Z_1 / \partial \tau) = (3/2) N \tau + N \langle \varepsilon_i \rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Таким образом, на каждую поступательную степень свободы системы приходится энергия $\tau/2$. В произвольном состоянии системы l (определяемом совокупностью квантовых чисел $\mathbf{n}i$ всех частиц, ε_i не зависит от объема, $\varepsilon_n \sim V^{-2/3}$) давление

$$p_l = -\partial \varepsilon_l / \partial V = (2/3) \varepsilon_{l\text{пост}} / V,$$

усредняя которое получим формулу (уравнение состояния), пригодную для идеальных нерелятивистских газов в любом режиме:

$$p = \langle p_l \rangle = (2/3) E_{\text{пост}} / V. \quad (4.9)$$

В классическом режиме $E_{\text{пост}} = (3/2) N \tau$, и уравнение состояния $pV = N \tau$, или $\rho = Mp/\tau$, где ρ – плотность газа, M – масса частицы.

Остальные характеристики идеального газа:

свободная энергия

$$F = G - pV = N\mu - N\tau = N\tau \ln c V_Q - N\tau - N\tau \ln Z_{1i}, \quad (4.10)$$

энтальпия

$$H = (5/2) N \tau + N \langle \varepsilon_i \rangle,$$

энтропия (уравнение Сакура-Тетроде)

$$\sigma = (E - F)/\tau = (5/2) N - N \ln c V_Q + N(\langle \varepsilon_i \rangle / \tau + \ln Z_{1i}), \quad (4.11)$$

теплоемкость $C_V = (3/2) N + N \partial \langle \varepsilon_i \rangle / \partial \tau$; $C_p = C_V + N$.

Вычислим еще статсумму:

$$Z = \exp(-F/\tau) = \exp[N - N \ln(N/Z_1)] = \exp\{\ln[(Z_1)^N / N!]\} = (Z_1)^N / N!. \quad (4.12)$$

По сути, это выражение вида (2.22). Здесь множитель $1/N!$ получился автоматически, поскольку с самого начала мы исходили из квантовомеханических распределений для тождественных частиц.

4.2.1. Атомарный газ

Для элементарных частиц $Z_{li} = 2S + 1$ (S – спин частицы). Для атомов

$$Z_{li} = Z_{le} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/\tau) + g_1 \exp(-\varepsilon_1/\tau) + \dots, \quad (4.13)$$

где ε_0 – энергия основных состояний атома (обычно основного терма), g_0 – кратность вырождения основного уровня, ε_1, g_1 – энергия первого возбужденного уровня и кратность его вырождения. Согласно оценкам предыдущего параграфа, второе слагаемое обычно ничтожно мало по сравнению с первым при комнатных температурах (меньше примерно в e^{100} раз), то есть возбужденных атомов в системе практически нет. Отметим, что формула (4.13) сохраняет силу и в случае малых расщеплений вырожденных электронных уровней (расщепления $\varepsilon \ll \tau$), например, расщеплений термов за счет спин-орбитального взаимодействия, расщеплений во внешних полях. Таким образом, для атомарного газа

$$\mu = \tau \ln cV_Q - \tau \ln g_0 + \varepsilon_0. \quad (4.14)$$

Для газа из одинаковых частиц начало отсчета энергии обычно переносят на основной электронный уровень, то есть полагают $\varepsilon_0 = 0$. Тогда в уравнениях (4.10), (4.11) следует положить $\langle \varepsilon_i \rangle = 0$, $Z_{li} = g_0$, внутренняя энергия $E = E_{\text{пост}} = (3/2)N\tau$, энтальпия $H = (5/2)N\tau$, теплоемкость $C_V = (3/2)N$.

Условие классичности газа, $\lambda \exp(-\varepsilon_0/\tau) \ll 1$ (ε_0 – минимальная внутренняя энергия атома), с учетом того, что g_0 порядка единицы, запишется в виде

$$cV_Q \ll 1. \quad (4.15)$$

Как видно, оно выполняется тем лучше, чем меньше плотность газа, больше масса частиц и выше температура. Для атомов водорода при комнатной температуре имеем: $V_Q \approx 10^{-24} \text{ см}^3$; концентрация при нормальном давлении $c \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и $\lambda \sim cV_Q = 10^{-5}$, то есть условие классичности выполняется очень хорошо.

Иногда все же приходится сталкиваться с ситуациями, когда в атоме (молекуле) в нижней части электронного спектра встречаются несколько сравнительно близко лежащих уровней, интервалы между которыми сопоставимы с температурой τ . Вычисление Z_{le} в такой ситуации мы рассматривали в конце раздела 2.4.2 на примере двухуровневой системы.

4.2.2. Физический смысл «квантового объема»

Мы можем теперь пояснить физический смысл квантового объема. Поскольку средняя кинетическая энергия частицы равна $3\tau/2$, то средний квадрат каждой компоненты импульса, $\langle p_x^2 \rangle = M\tau$. Но, поскольку $\langle p_x \rangle = 0$, то $\langle \Delta p_x^2 \rangle = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle = M\tau$. Согласно соотношению неопределенностей, $\overline{\Delta x} \overline{\Delta p_x} = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle} \geq \hbar/2$, поэтому минимальная погрешность в определении положения атома по оси x , $\overline{\Delta x} = \hbar/2\sqrt{M\tau}$, и

$$V_Q = 8(2\pi)^{3/2} \overline{\Delta x} \overline{\Delta y} \overline{\Delta z},$$

то есть V_Q представляет собой (с точностью до множителя порядка 1) минимальный объем, в пределах которого может быть локализована частица идеального газа. Величину $\overline{\Delta x}$ можно также назвать «тепловой длиной волны де Бройля» частицы. Классический режим ($cV_Q \ll 1$) соответствует ситуации $V_Q \ll V/N$, или $\overline{\Delta x} \ll \sqrt[3]{V/N}$ — величины порядка среднего расстояния между соседними частицами в газе.

4.3. Теплоемкость двухатомного идеального газа

Если газ состоит из двухатомных молекул, то $Z_{1i} = Z_{1эл} Z_{1кол} Z_{1вр}$. Как и для атомарных газов, электронная статсумма $Z_{1эл} = Z_{1e}$ в большинстве случаев сводится к одному слагаемому $Z_{1e} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/\tau)$. Она не вносит вклад в теплоемкость и пока не будет учитываться. Статсумму гармонического осциллятора $Z_{1кол}$ мы рассчитывали ранее (см. (2.30)), а

$$Z_{1вр} = \sum_{K\mu} \exp[-\tau_c K(K+1)/\tau] = \sum_K (2K+1) \exp[-\tau_c K(K+1)/\tau], \quad (4.16)$$

где $\tau_c = \hbar^2/2J$ (85 К для H_2 , 43 для D_2 , 3 для N_2). Особенность молекул, состоящих из одинаковых атомов, заключается в том, что в статсумме $Z_{1вр}$ сохраняется лишь половина членов (K принимают четные или нечетные значения; подробнее см. Ландау и Лифшиц, 1976). При низких температурах, $\tau \ll \tau_c$, можно сохранить 1-2 слагаемых, а при высоких, $\tau \gg \tau_c$, заменить сумму интегралом:

$$Z_{1вр} = \int_0^\infty (2K+1) \exp[-\tau_c K(K+1)/\tau] dK = \tau/\tau_c = 2J\tau/\hbar^2.$$

При одинаковых атомах эта величина вдвое меньше. С классической точки зрения появление множителя 1/2 можно пояснить по аналогии с

разделом 2.4.1: перестановка двух одинаковых атомов в фазовом пространстве молекулы не меняет состояния молекулы, хотя и приводит к перемещению в другую точку этого пространства.

Полная энергия системы (4.8) теперь принимает вид

$$E = \frac{3}{2} N\tau + N\hbar\omega / \exp[(\hbar\omega / \tau) - 1] + N\langle \varepsilon_{rot} \rangle,$$

$$\langle \varepsilon_{rot} \rangle = \begin{cases} 6\tau_c \exp(-2\tau_c / \tau), & \tau \ll \tau_c \\ \tau, & \tau \gg \tau_c \end{cases} \quad (4.17)$$

(Если температуры настолько высоки, что $\tau \gg \hbar\omega$, то $\langle \varepsilon_{кол} \rangle = \tau$ тоже.)

Соответственно, теплоемкость системы складывается из трех частей

$$C_V = C_{Vном} + C_{Vкол} + C_{Vвращ.}$$

и график ее представлен на рис. 4.1.

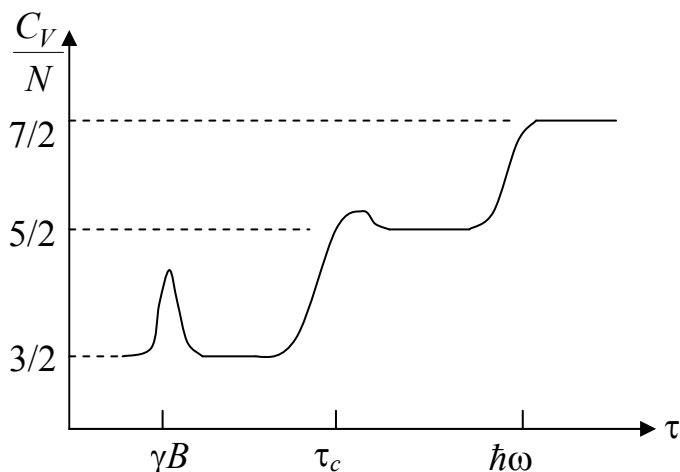


Рис. 4.1

Как видно, при высоких температурах выполняется закон равного распределения энергии по степеням свободы; квантование энергии приводит к тому, что по мере понижения температуры до «энергии возбуждения» соответствующие степени свободы начинают «вы-

мерзать» и перестают вносить вклад в теплоемкость. К чисто квантовым эффектам относится и вклад в теплоемкость спина частицы при наличии внешнего магнитного поля. Величины $\gamma B \leq 1$ К, поэтому вклад этот чисто гипотетический. Аналогичный вклад возник бы при наличии электронного уровня, близкого к основному, с максимумом при температуре, близкой к энергии электронного возбуждения.

Выше мы все энергии отсчитывали от нуля. Если учесть электронную энергию и энергию нулевых колебаний, то к E , очевидно, добавляется слагаемое $N(\varepsilon_0 + \hbar\omega/2)$, а к химическому потенциалу — слагаемое $\varepsilon_0 + \hbar\omega/2$.

4.4. Смеси идеальных газов

В смеси газов можно отдельно рассчитать, используя формулу (4.4), химический потенциал μ_r каждой компоненты смеси. Давление равно сумме парциальных давлений компонент:

$$p = \sum_r p^{(r)}, \quad p^{(r)} = N_r \tau / V,$$

где N_r – число частиц r -й компоненты; все термодинамические потенциалы оказываются суммой вкладов отдельных компонент.

Рассчитаем энтропию смешивания двух газов, первоначально находившихся в двух объемах V_1 и V_2 при одинаковой концентрации $c = N_1/V_1 = N_2/V_2$, температуре τ . Если газы одинаковые по составу, никакие параметры системы после смешивания их в объеме $V_1 + V_2$ не изменятся; если же газы разные, то меняется концентрация каждой компоненты, а с ней и химический потенциал, а также энтропия. Разность энтропий в конце и начале процесса:

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_0 &= -N_1 \ln c_1 - N_2 \ln c_2 + N_1 \ln c + N_2 \ln c = N_1 \ln(c/c_1) + N_2 \ln(c/c_2) = \\ &= N_1 \ln[(V_1 + V_2)/V_1] + N_2 \ln[(V_1 + V_2)/V_2] = \\ &= N_1 \ln(1 + N_2/N_1) + N_2 \ln(1 + N_1/N_2). \end{aligned}$$

4.5. Идеальный газ в силовом поле.

Пусть газ находится в некотором постоянном поле, которое заметно меняется лишь на расстояниях, много больших среднего расстояния между частицами. Разобьем объем на небольшие макроскопические части, в пределах которых потенциальная энергия частицы в поле практически постоянна и равна $U(\mathbf{r})$ (точка \mathbf{r} указывает местоположение выделенной части). Явный учет энергии $U(\mathbf{r})$ при вычислении химического потенциала в точке \mathbf{r} приводит к выражению

$$\mu(\mathbf{r}) = \tau \ln c(\mathbf{r}) V_Q - \tau \ln Z_{1i} + U(\mathbf{r}). \quad (4.18)$$

Согласно условию диффузионного равновесия $\mu(\mathbf{r}_1) = \mu(\mathbf{r}_2)$, и

$$c(\mathbf{r}_1)/c(\mathbf{r}_2) = \exp(-U_1/\tau) / \exp(-U_2/\tau).$$

В неоднородном газе концентрация частиц (а с ней и давление газа) меняются от точки к точке. В частности, для газа в поле силы тяжести имеет место барометрическая формула (высота много меньше радиуса Земли):

$$c(h) = c(0) \exp(-Mgh/\tau), \quad \text{или} \quad p(z) = p(0) \exp(-Mgz/\tau). \quad (4.19)$$

4.6. Распределение Максвелла по скоростям частиц в идеальном газе

Распределение Больцмана (2.40) дает число частиц, обладающих внутренним квантовым состоянием i и заданным импульсом $\mathbf{p} = (2\pi\hbar/L)\mathbf{n}$. Число частиц в интервале импульсов $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ получается умножением на число состояний (n) внутри этого интервала,

$$dn_1 dn_2 dn_3 = (L/2\pi\hbar)^3 dp_1 dp_2 dp_3,$$

так что

$$\begin{aligned} dN(\mathbf{p}, i) &= \exp\frac{\mu}{\tau} \exp\left(-\frac{p^2}{2M\tau} - \frac{\varepsilon_i}{\tau}\right) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d\mathbf{p} = \\ &= \frac{NV_Q}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{p^2}{2M\tau}\right) \frac{\exp(-\varepsilon_i/\tau)}{Z_{1i}} d\mathbf{p}. \end{aligned}$$

Распределение Максвелла по импульсам получается отсюда суммированием по i :

$$dN(\mathbf{p}) = N \left(\frac{1}{2\pi M\tau} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2M\tau}\right) dp_x dp_y dp_z.$$

Во внешнем поле распределение неоднородно в пространстве:

$$dN(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = c(0) \left(\frac{1}{2\pi M\tau} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2M\tau} - \frac{U(\mathbf{r})}{\tau}\right) d\mathbf{p} dV, \quad (4.20)$$

где нормировочный коэффициент определяется условием

$$c(0) \int \exp[-U(\mathbf{r})/\tau] dV = N.$$

Распределение вероятностей получается из этих формул делением на N . Как видно,

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{r}, i) = dw(\mathbf{p}) dw(\mathbf{r}) w(i),$$

причем вероятность $w(i)$ нахождения частицы во внутреннем состоянии i по форме сходна с каноническим распределением и для молекул, в свою очередь, распадается в произведение вращательной, колебательной и электронной частей.

4.6.1. Плотность распределения одночастичных состояний по энергии

Число $\Gamma(\varepsilon)$ стационарных состояний частицы с энергией поступательного движения от 0 до ε равно количеству наборов троек целых чисел $\mathbf{n}(n_1, n_2, n_3)$, удовлетворяющих условию $\varepsilon_{\mathbf{n}} \leq \varepsilon$ (ср. с (1.15)), или

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq (ML^2/2\pi^2\hbar^2)\varepsilon.$$

Фактически это число точек с целочисленными координатами внутри сферы радиуса $\sqrt{(ML^2/2\pi^2\hbar^2)\varepsilon}$, или объем этой сферы, поскольку одна точка приходится как раз на единицу объема (куб со стороной единица). Итак,

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} \frac{M^{3/2}V}{\sqrt{8}\pi^3\hbar^3} \varepsilon^{3/2},$$

а плотность состояний с энергией ε :

$$D(\varepsilon) = d\Gamma(\varepsilon)/d\varepsilon = \frac{M^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}. \quad (4.21)$$

Суммирование гладких функций энергии можно заменить интегрированием по правилу

$$\sum_{\mathbf{n}i} f(\varepsilon_{\mathbf{n}i}) = \sum_i \int_0^\infty f(\varepsilon, i) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.22)$$

4.7. Вырожденный идеальный ферми-газ

Рассмотрим газ элементарных частиц, когда внутренние квантовые числа i описывают спиновые состояния. В отсутствие магнитного поля энергия частиц не зависит от i , и суммирование функций энергии по i сводится к умножению их на число спиновых состояний $\gamma = 2S + 1$, где S – спин частицы. Число частиц и энергия газа

$$N = \sum_{\mathbf{n}i} f(\varepsilon_{\mathbf{n}i}) = \gamma \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\gamma VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1}, \quad (4.23)$$

$$E = \frac{\gamma VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1}. \quad (4.24)$$

Аналогичные формулы с заменой $+1$ на -1 имеют место и для бозе-газов за исключением того, что в области вырождения (при $\mu = 0$) в

сумме для N отделяется слагаемое, соответствующее основному уровню энергии (см. следующий раздел). При $\tau = 0$ (полное вырождение) $f(\varepsilon) = 1$, если $\varepsilon < \mu(\tau = 0) \equiv \varepsilon_F$ (энергия Ферми), и $f(\varepsilon) = 0$ для $\varepsilon > \varepsilon_F$, так что из (4.23) вытекает

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (4.25)$$

а из (4.24): $E_0 = (3/5)N\varepsilon_F$; давление $p_0 = (2/3)E_0/V \sim c^{5/3}$.

Полученные результаты приближенно справедливы и при $\tau \ll \varepsilon_F \equiv \tau_0$ (температура вырождения). Это условие вырождения можно переписать в виде $V/N \ll V_Q$, противоположном условию классичности режима. Более точно можно получить термодинамические параметры системы в виде асимптотического ряда по малому параметру τ/ε_F . Пусть $F(\varepsilon)$ – гладкая функция; тогда

$$I = \int_0^\infty \frac{F(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp(\varepsilon - \mu)/\tau + 1} = \tau \left\{ \int_0^{\mu/\tau} \frac{F(\mu - \tau x)}{1 + e^{-x}} dx + \int_0^\infty \frac{F(\mu + \tau x)}{e^x + 1} dx \right\} \approx$$

$$\int_0^\mu F(\varepsilon)d\varepsilon + \tau \int_0^\infty \frac{F(\mu + \tau x) - F(\mu - \tau x)}{e^x + 1} dx = \int_0^\mu F(\varepsilon)d\varepsilon + 2F'(\mu)\tau^2 \frac{\pi^2}{12} + \dots$$

Здесь учтено, что $\int_0^\infty \frac{x dx}{\exp x + 1} = \frac{\pi^2}{12}$. Теперь из (4.23) получается

уравнение для определения μ :

$$1 = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^2 + \dots \right\} \text{ или } \mu = \varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}^{-2/3}. \quad (4.26)$$

Энергия:

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}.$$

После первой итерации (подстановка ε_F в $(\tau/\mu)^2$ вместо μ) получаем

$$\mu = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right\}, \quad E = E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{\tau^2}{\varepsilon_F} + \dots \quad (4.27)$$

Теплоемкость вырожденного ферми-газа ($C_V \approx C_p$, см. задачу 4.21):

$$C = N(\pi^2/2)\tau/\varepsilon_F. \quad (4.28)$$

Энтропия в рассматриваемом приближении: $\sigma = C$.

Напомним выражения большой статсуммы и большого потенциала идеального ферми-газа (см. (2.38) и (2.19)):

$$Z' = \prod_i \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau} \right);$$

для газа элементарных частиц в объеме V :

$$-\Omega = pV = \tau \frac{\gamma VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon}{\tau} \right) d\varepsilon = \frac{2}{3} E. \quad (4.29)$$

Последнее равенство (ср. (4.9)) получается после интегрирования по частям.

Примеры вырожденных ферми-газов: электроны в металлах при нормальных температурах (для меди $\rho = 9 \text{ г/см}^3$; $m_{\text{Cu}} = 64 \text{ а.е.}$, $N/V \approx 8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon_F \approx 7 \cdot 10^4 \text{ К}$); электроны внутри «белых карликов» (плотность $\rho \approx 10^6 \text{ г/см}^3$, $T \approx 10^7 \text{ К}$, состав – атомы водорода (протоны и электроны), $\varepsilon_F \approx 3 \cdot 10^9 \text{ К}$); ядерная материя – нейтроны и протоны в ядрах (радиус ядра $R \approx 1.3 \cdot 10^{-13} \text{ А}^{1/3}$, где A – число нуклонов, $\varepsilon_F \approx 0.4 \cdot 10^{-4} \text{ эрг} = 27 \text{ MeV} \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ К}$).

4.8. Вырожденный бозе-газ. Бозе-конденсация

Выше отмечалось, что химический потенциал бозе-газа всегда отрицателен, а $\mu(\tau = 0) = 0$ (напомним, что энергия частиц отсчитывается от нуля). Это значит, что при понижении температуры химический потенциал возрастает (убывая по абсолютной величине), при некоторой температуре τ_0 достигает значения 0 и остается равным нулю вплоть до нулевой температуры. При понижении температуры в области $\mu = 0$ число частиц во всех состояниях, кроме основного, уменьшается. Иными словами, частицы переходят в основное состояние, происходит, как говорят, бозе-конденсация системы в основном состоянии. Для перехода от суммирования по состояниям к интегрированию в (4.4) при $\mu = 0$ следует выделить очень большое слагаемое, соответствующее основному уровню:

$$N = N_0(\tau) + \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/\tau) - 1} = N_0(\tau) + \frac{\gamma VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \tau^{3/2}; \quad (4.30)$$

или $N_0(\tau) = N - N(\tau/\tau_0)^{3/2}$, где температура бозе-конденсации (температура вырождения; как видно, она лишь множителем порядка единицы отличается от температуры Ферми (4.25)):

$$\tau_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{n}{\gamma\zeta(\frac{3}{2})} \right)^{2/3} \approx \frac{3,31}{\gamma^{2/3}} \frac{\hbar^2}{M} n^{2/3}. \quad (4.31)$$

Значения ζ - и Γ -функций, возникающие при вычислении интегралов, приведены в Приложении. Энергия бозе-газа при $\tau < \tau_0$

$$E = N \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \frac{3}{2} \frac{\tau^{5/2}}{\tau_0^{3/2}} = 0,128\gamma \frac{M^{3/2}\tau^{5/2}}{\hbar^3} V, \quad (4.32)$$

теплоемкость $C_V = 5E/2\tau$, энтропия $\sigma = 5E/3\tau$, свободная энергия $F = -(2/3)E$, давление $p = -(\partial F/\partial V)_\tau = 2E/3V$.

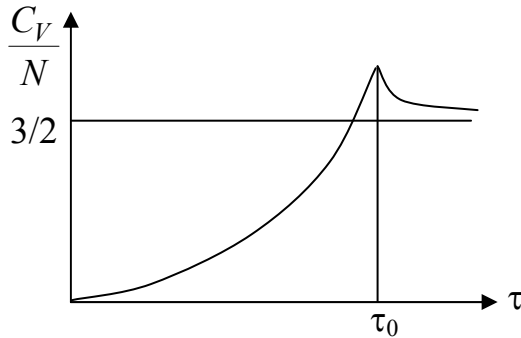


Рис. 4.2

Отметим, что давление не зависит от объема; при уменьшении объема при заданной температуре часть частиц переходит из нормальной фазы в основное состояние и перестает вносить вклад в давление. Характер зависимости термодинамических функций при $\tau > \tau_0$ меняется; так, на рис. 4.2 изображена зависимость теплоемкости от температуры.

Близок по ряду свойств к идеальным бозе-газам жидкий He^4 (молярный объем $27,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $M = 6,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$). Температура конденсации $\tau_0 \approx 3 \text{ К}$ близка к наблюдаемой в реальном He^4 температуре перехода $2,17 \text{ К}$ из нормального в сверхтекучее состояние (HeII).

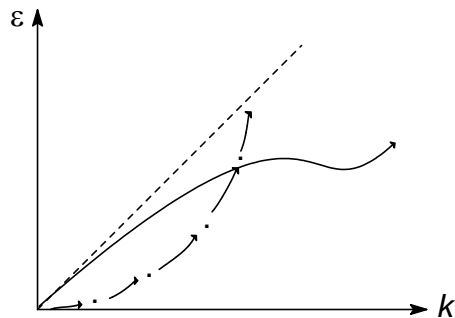


Рис. 4.3

Сверхтекучесть (протекание без торможения), однако, не является автоматическим следствием бозе-конденсации и имеет место лишь при специальном виде спектра возбуждений системы. Торможение движения тела с массой M_0 связано с передачей части его энергии в энергию возбуждения (ϵ_k) жидкости; в соответствии с законами

сохранения энергии и импульса

$$M_0 V^2/2 = M_0 V'^2/2 + \varepsilon_k,$$

$$M_0 V = M_0 V' + \hbar k,$$

или $\hbar(\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}) = \varepsilon_k + \hbar^2 k^2/2M_0$. Второе слагаемое для макроскопических тел с большой массой M_0 ничтожно мало, поэтому минимальная величина скорости V , при которой возникает тормозящее возбуждение, достигается при $V \parallel \mathbf{k}$ и равна $V = \varepsilon_k/\hbar k$. При спектре вида $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/2M$ возможно возникновение тормозящих возбуждений при сколь угодно малой скорости V . Если же спектр фононного типа, $\varepsilon_k = \hbar v k$ (v – скорость распространения возбуждений), то при скоростях $V < v$ тормозящие возбуждения не возникают, и движение тела происходит без трения. На рис. 4.3 показана схема реального спектра возбуждений в HeII. Теоретически такая схема может быть получена при учете взаимодействий между атомами гелия. Минимальная скорость, начиная с которой возникает сопротивление движению, определяется, очевидно, значением k , соответствующим минимуму на кривой дисперсии $\varepsilon(k)$. Пунктиром на рисунке отмечена линейная связь между ε и k , пунктиром с точками – спектр свободных частиц.

Отметим, что бозе-эйнштейновская конденсация при низких температурах и малых концентрациях наблюдалась недавно на металлах ^{23}Na ($3s^1$) и ^{87}Rb ($5s^1$). Объём конденсата в рубидии составлял доли кубического миллиметра, число атомов $N \sim 10^3 - 10^7$, температура конденсации была порядка 10^{-8} К. Авторы этих работ были удостоены нобелевской премии 2001 года.

4.9. Черное излучение

Электромагнитное поле в полости (кубическом ящике) посредством разложения векторного потенциала в ряд Фурье можно представить в виде суперпозиции плоских волн:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}], \quad \mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t) = \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^0 e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, \quad (4.33)$$

причем $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, $(\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k}) = 0$ (условие поперечности волн). При выводе этих соотношений используются волновое уравнение, калибровка $\varphi = 0$, условие Лоренца $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Накладывая периодические граничные условия, вновь получаем возможные значения волнового вектора

$\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$, n_i – целые числа. Энергия поля в полости ($\mathbf{E} = (-1/c)\partial\mathbf{A}/\partial t$, $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$):

$$H = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) dV = \frac{V}{2\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*.$$

Переходя к вещественным переменным, характеризующим поле:

$$Q_{\mathbf{k}s} = \sqrt{V/4\pi c^2} (a_{\mathbf{k}s} + a_{\mathbf{k}s}^*), \quad P_{\mathbf{k}s} = \dot{Q}_{\mathbf{k}s} = -i\omega_{\mathbf{k}} \sqrt{V/4\pi c^2} (a_{\mathbf{k}s} - a_{\mathbf{k}s}^*)$$

(s – индекс поляризации, различает две независимые амплитуды волны в плоскости, перпендикулярной направлению распространения \mathbf{k}), имеем

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} (P_{\mathbf{k}s}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}s}^2). \quad (4.34)$$

Детали вычислений, приводящих к этому гамильтониану поля, см., например, в книге Ландау и Лифшиц, Теория поля, 1960. Таким образом, с каждой волной $\mathbf{k}s$ соотносится осциллятор с частотой $\omega_{\mathbf{k}}$, причем $Q_{\mathbf{k}s}$, $P_{\mathbf{k}s}$ оказываются каноническими координатами и импульсами для поля. Число осцилляторов поля бесконечно, в силу чего в классической теории полная энергия и теплоемкость поля бесконечны.

Квантование поля осуществляется переходом к операторам поля, причем операторы координат и импульсов подчиняются каноническим перестановочным соотношениям

$$[\hat{P}_{\mathbf{k}s}, \hat{Q}_{\mathbf{k}s}] = -i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \delta_{ss}.$$

Возможные энергии поля складываются из энергий независимых осцилляторов: $E(...n_{\mathbf{k}s}...) = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}s}$ (считая энергию основного

состояния равной нулю), а соответствующие стационарные состояния определяются набором квантовых чисел возбуждения $n_{\mathbf{k}s}$ осцилляторов $\Psi(...n_{\mathbf{k}s}...) \equiv |...n_{\mathbf{k}s}... \rangle$. Квант возбуждения осциллятора удобно считать квазичастицей поля – фотоном – с энергией $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$ и импульсом $\hbar \mathbf{k}$. Тогда энергия и импульс поля складываются из энергий и импульсов всех фотонов, а их средние значения определяются средним числом фотонов. Переходы между соседними стационарными состояниями осцилляторов можно рассматривать как порождение или уничтожение фотонов; операторы рождения ($b_{\mathbf{k}s}^+$) и уничтожения ($b_{\mathbf{k}s}$) фотонов естественно выражаются через координаты и импульсы осцилляторов:

$$\hat{Q}_{\mathbf{k}s} = \sqrt{\hbar/2\omega_{\mathbf{k}}} (b_{\mathbf{k}s}^+ + b_{\mathbf{k}s}), \quad \hat{P}_{\mathbf{k}s} = i\sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}/2} (b_{\mathbf{k}s}^+ - b_{\mathbf{k}s}).$$

При таком определении

$$b_{\mathbf{k}s}^+ |n_{\mathbf{k}s}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}s} + 1} |n_{\mathbf{k}s} + 1\rangle, \quad b_{\mathbf{k}s} |n_{\mathbf{k}s}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}s}} |n_{\mathbf{k}s} - 1\rangle.$$

Средняя энергия осциллятора при температуре окружения τ (ср. (2.30)):

$$\langle \varepsilon_{\mathbf{k}s} \rangle = \hbar \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}s} \rangle, \quad \langle n_{\mathbf{k}s} \rangle = [\exp(\hbar \omega_{\mathbf{k}} / \tau) - 1]^{-1}. \quad (4.35)$$

Как видно, среднее число фотонов дается распределением Бозе – Эйнштейна, причем химический потенциал $\mu = 0$. Последнее обстоятельство можно связать с тем, что общее число фотонов N не фиксировано и подлежит определению из условия минимума свободной энергии: $(\partial F / \partial N)_{\tau, V} (= \mu) = 0$.

Переход от суммирования по \mathbf{k} к интегрированию осуществляется так же, как переход от суммы по импульсам к интегралу для систем частиц:

$$\sum_{\mathbf{k}s} f(\mathbf{k}, s) = \sum_s \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}, s) d\mathbf{k}.$$

Для функций, зависящих только от частоты,

$$\sum_{\mathbf{k}s} f(\omega_k) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int f(\omega) \omega^2 d\omega,$$

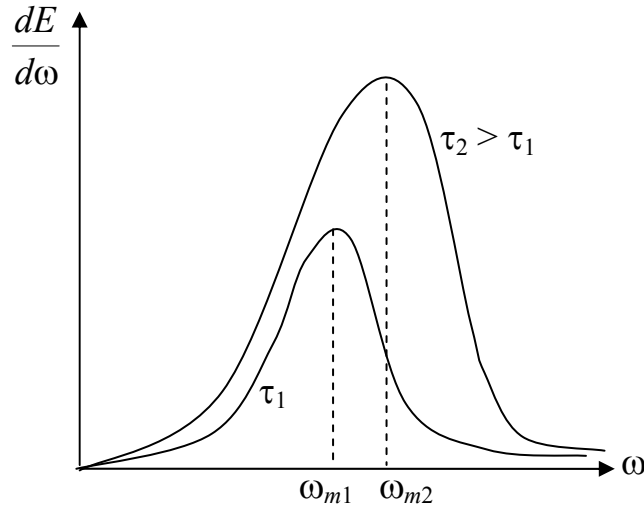


Рис. 4.4

то есть плотность распределения осцилляторов по частотам $D(\omega) = V\omega^2/\pi^2 c^3$. Поэтому энергия излучения, приходящаяся на интервал частот $(\omega, \omega + d\omega)$ (формула Планка, рис. 4.4):

$$dE(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1}. \quad (4.36)$$

Распределение энергии по длинам волн выглядит следующим образом:

$$dE(\lambda) = \frac{8\pi^2 V \hbar c}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp(2\pi\hbar c/\lambda\tau) - 1}.$$

В предельных случаях низких и высоких частот получаются формулы Рэля – Джинса:

$$dE = (V\omega^2\tau/\pi^2c^3)d\omega \quad (\hbar\omega \ll \tau)$$

и Вина

$$dE = (V\hbar/\pi^2c^3)\omega^3\exp(-\hbar\omega/\tau)d\omega \quad (\hbar\omega \gg \tau).$$

Максимум спектральной плотности энергии излучения $dE/d\omega$ достигается на частоте

$$\hbar\omega_m = 2,822\tau,$$

линейно возрастающей с температурой. (При исследовании распределения энергии излучения по длинам волн максимум приходится на $\lambda_m = 2\pi\hbar c/4.965\tau$.) Эта формула позволяет оценить поверхностную температуру звезд на основе спектра их излучения:

$$T(K) = \hbar\omega_m/2,822k_B.$$

Полная энергия излучения в полости:

$$E = \frac{\pi^2}{15} \frac{V\tau^4}{(\hbar c)^3} = \frac{4\sigma_{SB}}{c} VT^4,$$

где постоянная Стефана-Больцмана

$$\sigma_{SB} = \pi^2 k_B^4/60 \hbar^3 c^2 = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ Г.с}^{-3} \cdot \text{К}^{-4}.$$

Теплоемкость $C_V = 4E/\tau$, энтропия $\sigma = C_V/3$, свободная энергия $F = -E/3$. Давление излучения $p = E/3V = (4\sigma_{SB}/3c)T^4$. Оценки при $T = 300 \text{ К}$ дают $E_{rad} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ (эрг/см}^3\text{)}$ против $E \approx 7 \cdot 10^5$ для атомарного идеального газа с $N/V = 10^{19}$; $p_{rad} \approx 2,5 \cdot 10^{-15} T^4$ против $p_{gas} \approx 1,4 \cdot 10^3 T$, что объясняет возможность пренебрежения излучением при обычных условиях.

Исследуем энергию излучения из полости через небольшое отверстие. Энергия, перенесенная за 1 сек через единицу поверхности полости в направлении $\mathbf{n}d\Omega$ (рис. 4.5), определяется фотонами с $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$, находящимися в цилиндре длиной c с осью, параллельной \mathbf{n} (объем цилиндра $ccos\theta$)

$$dI(\Omega) = (E/V)(c/4\pi)\cos\theta d\Omega$$

(в силу изотропности излучения в полости на направление $d\Omega$ приходится доля $d\Omega/4\pi$ полной энергии излучения).

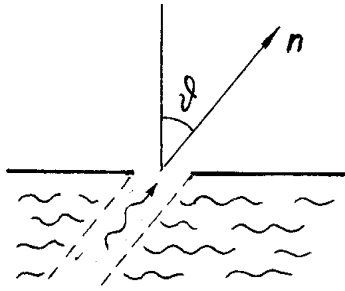


Рис. 4.5

Полная интенсивность излучения на единицу поверхности $I = \sigma_{\text{SB}} T^4$ (закон Стефана – Больцмана). Излучение вне полости уже не равновесно, однако спектральный состав его тот же, что и в полости.

4.10. Термодинамика кристаллической решетки. Теория Дебая

Твердое тело можно представить как совокупность N атомов, занимающих определенное (в среднем) положение в пространстве вследствие сильной связи с остальными атомами и совершающих малые колебания относительно этих равновесных положений. Из механики известно, что такую систему в гармоническом приближении (при учете лишь членов второго порядка в разложении энергии системы в ряд по смещениям атомов из равновесных положений) можно представить как набор $3N-6$ ($\approx 3N$) независимых осцилляторов. Кванты соответствующих упругих колебаний – фононы – образуют систему невзаимодействующих бозонов.

При таком подходе учитывается лишь движение атомов как целых – решеточная часть всей системы. Электронные или спиновые степени свободы при необходимости учитываются отдельно. Статсумма решетки в гармоническом приближении:

$$Z = \prod_l [1 - \exp(-\hbar\omega_l / \tau)]^{-1}$$

(произведение по всем осцилляторам решетки); свободная энергия –

$$F = F_0 + \tau \sum_l \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_l / \tau)], \quad (4.37)$$

энергия
$$E = E_0 + \sum_l \frac{\hbar\omega_l}{\exp(\hbar\omega_l / \tau) - 1},$$

где $F_0 = E_0 = N\varepsilon_0$ – потенциальная энергия системы атомов в равновесном положении, ε_0 – энергия связи, отнесенная к одному атому. К F_0 относится и энергия нулевых колебаний.

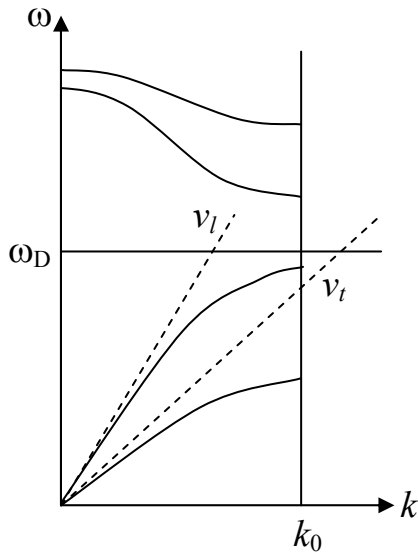


Рис. 4.6

Представление о характере решеточных колебаний можно составить, рассматривая либо колебания кристалла, обладающего идеальной периодической структурой, либо колебания сплошной однородной упругой среды. В изотропной упругой среде объемом L^3 распространяются продольные и поперечные звуковые волны с волновыми векторами $\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ и частотами, соответственно,

$$\omega_l = v_l k, \quad \omega_t = v_t k, \quad (4.38)$$

где v_l, v_t — скорости продольного и поперечного звука, определяемые

упругими константами и плотностью среды; для каждого \mathbf{k} имеются две независимые поперечные волны. С каждой волной можно связать осциллятор, как и в случае электромагнитного излучения, но, поскольку теперь общее число осцилляторов ограничено, величины \mathbf{k} должны быть ограничены сверху ($k_0 \sim \pi/a$, a — размеры кристаллической ячейки). Более реалистичная атомная модель кристалла приводит и к значительно более сложной картине колебаний. В кристаллах со сложной структурой элементарной ячейки (в ячейке содержится более чем один атом) помимо акустических ветвей колебаний, приближенно напоминающих звуковые волны сплошной среды, имеются оптические колебания с $\omega_{\text{opt}}(k=0) \neq 0$. Схема кривых дисперсии волн в кристалле приведена на рис. 4.6.

Модель Дебая колебаний твердого тела допускает, что все колебания сводятся к акустическим с законом дисперсии (4.38); имеется предельная частота колебаний ω_D (дебаевская частота), определяемая из условия, что общее число осцилляторов равно $3N$.

Плотность распределения акустических колебаний с данной поляризацией $s (= l, t)$ по частотам определяется как и в случае световых волн, $D_s(\omega) = V\omega^2/2\pi^2 v_s^3$. Поэтому общее число колебаний в интервале от 0 до ω_D :

$$3N = \sum_s \int_0^{\omega_D} D_s(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{1}{3} \omega_D^3 = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 \bar{v}^3}.$$

Отсюда

$$\omega_D = \bar{v}(6\pi^2 N/V)^{1/3}, \quad (4.39)$$

а температура Дебая $\theta = \hbar \omega_D/(k_B)$. Энергия твердого тела:

$$E = E_0 + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}. \quad (4.40)$$

Свободная энергия в дебаевской модели получается из (4.37) интегрированием по частям:

$$F = F_0 + \tau \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^3 3N \left\{ \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^3 \ln(1 - e^{-\theta/\tau}) - \int_0^{\theta/\tau} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right\}. \quad (4.41)$$

При низких температурах, $\tau \ll \theta$, энергия, свободная энергия, энтропия и теплоемкость равны:

$$E = N\varepsilon_0 + \frac{3\pi^4}{5} N\tau \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^3, \quad F = F_0 - \tau \frac{\pi^4}{5} N \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^3, \quad \sigma = \frac{4\pi^4}{5} N \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^3, \\ C = \frac{12\pi^4}{5} N \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^3 \quad (4.42)$$

(для твердых тел $C_p \approx C_v$, см. задачу 4.40). При высоких температурах, $\tau \gg \theta$,

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\tau, \quad F = F_0 - 3N\tau \ln(e^{1/3}\tau/\theta), \quad \sigma = 3N \ln(e^{4/3}\tau/\theta), \quad C = 3N \quad (4.43)$$

(закон Дюлонга и Пти).

Свободная энергия (4.41) при любой температуре имеет вид $F = F_0 + \theta f(\tau/\theta)$, так что теплоемкость $C = -\tau \partial^2 F / \partial \tau^2 = -(\tau/\theta) f''$ (штрихи означают производные по τ/θ). Таким образом, теплоемкости дебаевских тел, находящихся в «соответственных состояниях» (при одинаковых приведенных температурах τ/θ), совпадают (закон соответственных состояний).

Уравнение состояния Дебая:

$$p = -\partial F_0 / \partial V - (\partial \theta / \partial V) [f(\tau/\theta) - f'(\tau/\theta)(\tau/\theta)] = -\partial E_0 / \partial V + \gamma E_D / V, \quad (4.44)$$

где $E_D = \theta f - \tau f'$ – дебаевская часть энергии решетки, $\gamma = -(V/\theta)(\partial \theta / \partial V) = -d \ln \theta / d \ln V$ – постоянная Грюнайзена (можно пренебречь ее зависимостью от температуры).

Формула Грюнайзена связи коэффициента линейного расширения изотропных тел с теплоемкостью:

$$\beta = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial \tau} \right)_p = \frac{1}{3} \alpha_V = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V = \frac{\kappa_\tau}{3} \frac{\gamma C_V}{V}.$$

Модель Дебая довольно грубая, но она хорошо описывает термодинамические свойства твердого тела при очень низких температурах, когда основной вклад в эти свойства вносят низкочастотные акустические колебания, а другие колебания «заморожены». При высоких же температурах все осцилляторы вносят одинаковый классический вклад в энергию и теплоемкость, и детали моделей не играют роли. В качестве усовершенствования модели оптические колебания сложных кристаллов иногда рассматривают отдельно, полагая, что все колебания одной моды обладают одинаковой частотой (комбинированная модель Дебая и Эйнштейна).

4.11. Примечания

Фононы представляют собой пример так называемых «квазичастиц» или *элементарных возбуждений* в конденсированных средах (иногда говорят: *коллективных возбуждений*, чтобы подчеркнуть, что это возбуждения всей среды, а не отдельных атомов). Квазичастицы характеризуются энергией, скоростью движения; в отличие от обычных частиц число их не фиксировано. Импульс квазичастиц определяется неоднозначно (в кристаллах $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ или $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{b})$, где \mathbf{b} – вектор «обратной» решетки), в связи с чем его называют «квазиимпульсом». Энергия системы является суммой энергий квазичастиц, в этом отношении системы квазичастиц сходны с идеальным газом. С ростом среднего числа квазичастиц, как и в обычных газах, возрастает роль взаимодействия между ними. Учет взаимодействия фононов эквивалентен учету ангармонизма колебаний решетки.

Концепция квазичастиц – это одно из проявлений дуализма волн и частиц в современной физике. Помимо фононов (акустических, оптических), в физике твердого тела рассматриваются магноны, экситоны, поляроны и другие квазичастицы (см. Киттель, 1967; Давыдов, 1976).

Возбуждения электронной системы в металлах и полупроводниках также являются квазичастицами. Одноэлектронные спектры обладают *зонной структурой*, причем нижние зоны обычно можно рассматривать как размытые уровни энергии атомов среды. В основном состоянии

электроны заполняют нижние уровни энергии; при этом в металлах уровень Ферми оказывается внутри разрешенной зоны. В полупроводниках (и диэлектриках) целиком заполняется ряд нижних зон, уровень Ферми попадает в запрещенную зону между верхней заполненной (валентной) зоной и следующей за ней пустой разрешенной зоной (зоной проводимости). Незанятые (например, вследствие теплового возбуждения электронов) состояния валентной зоны иногда удобно рассматривать как новые квазичастицы – *дырки*.

Контрольные вопросы

1. Почему внутренняя энергия ядер атомов не сказывается на термодинамических характеристиках идеального газа?
2. Что такое квантовый объем? Как он связан с условием классичности идеального газа?
3. Какие данные необходимы для вычисления химического потенциала азота в атмосфере?
4. Как соотносятся парциальные давления азота и кислорода в атмосфере?
5. Как меняется концентрация газа частиц со спином в неоднородном магнитном поле?
6. Почему при рассмотрении электронного ферми-газа в металлах учитывается лишь небольшая доля всех электронов, содержащихся в веществе?
7. Оцените давление электронного газа в металле. Что мешает этому газу улетучиться?
8. Почему не рассматриваются примеры вырожденных ферми-газов из атомов и молекул?
9. Что такое бозе-конденсация?
10. Какова формальная температура бозе-конденсации фотонов?
11. Чему равен термодинамический потенциал черного излучения?
12. Сформулируйте закон Стефана – Больцмана.
13. Оцените силу, с которой излучение Солнца давит на Землю.
14. Сформулируйте основные положения модели Дебая колебаний твердого тела.

Задачи

4.1. Вычислить большую статсумму для идеального газа в классическом режиме. Найти большой термодинамический потенциал, энтропию, среднее число частиц и давление газа. Показать, что число частиц распределено по закону Пуассона.

4.2. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекулы идеального газа. Кинетическая энергия вращения молекулы равна $\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}(I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2)$, где ω_i – компоненты вектора угловой скорости, I_i – главные моменты инерции. Найти $\langle\omega_i^2\rangle$. Вычислить вращательную статсумму нелинейной многоатомной молекулы в классическом приближении.

4.3. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии молекулы идеального газа. Вычислить среднее и наиболее вероятное значения кинетической энергии.

4.4. Для молекул идеального газа вычислить $\langle v^n \rangle$, а также наиболее вероятную абсолютную скорость.

4.5. Найти распределение вероятностей для скорости относительного движения двух одинаковых молекул $\mathbf{v}' = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. Найти $\langle |\mathbf{v}'| \rangle$.

4.6. Найти распределение молекул идеального газа по скоростям v_{\parallel} (вдоль некоторой оси) и v_{\perp} (в перпендикулярном направлении). Вычислить $\langle \Delta v_{\perp}^2 \rangle$.

4.7. Атомы идеального газа в состоянии покоя излучают монохроматический свет с длиной волны λ_0 и интенсивностью I_0 . Найти распределение интенсивности излучения газа из N атомов при температуре τ .

4.8. Найти число молекул идеального газа, сталкивающихся в единицу времени с единицей поверхности стенки, скорость которых в направлении нормали к стенке превышает v_0 .

4.9. В молекулярном пучке, выходящем через небольшое отверстие в стенке сосуда с идеальным газом при температуре τ , найти 1) среднюю скорость молекул $\langle v \rangle$, 2) среднюю энергию молекул $\langle \varepsilon \rangle$.

4.10. Найти силу сопротивления, действующую на куб с ребром a ,двигающийся в разреженном газе при температуре τ со скоростью v ,

перпендикулярной грани куба. Столкновения молекул с гранями куба считать абсолютно упругими.

4.11. Сфера радиуса R движется со скоростью v в идеальном газе с плотностью n_0 и температурой τ . В предположении, что столкновения частиц газа со сферой абсолютно упругие, определить силу сопротивления, испытываемого сферой при ее движении.

4.12. Вычислить теплоемкость C_V бесконечно высокого столба идеального газа из N частиц массы m в поле силы тяжести. Найти высоту центра тяжести столба над поверхностью земли.

4.13. Найти частоту малых колебаний поршня массы m и площади S , разделяющего две части (объемы V_1 и V_2) закрытого сосуда с идеальным газом при температуре τ и давлении p ; трение отсутствует, газ теплоизолирован.

4.14. Найти термодинамические характеристики ультрарелятивистского классического идеального газа (энергия частиц $\varepsilon_p = cp$, где c – постоянная, p – абсолютная величина импульса).

4.15. Частицы идеального газа находятся в центральном поле с потенциалом $U(r) = -U_0 \ln(r/a)$, $r \leq a$ и $U(r) = \infty$, $r > a$. Найти давление при $r = a$ и теплоемкость системы.

4.16. Вычислить плотность состояний $D(\varepsilon)$ в случае одно- и двумерного движений свободной частицы массы m .

4.17. Исследовать зависимость химического потенциала от температуры для вырожденного ферми-газа в одно- и двумерном случаях.

4.18. Найти химический потенциал двумерного бозе-газа. Возможна ли бозе-конденсация в этом случае?

4.19. Найти уравнение состояния идеального газа в классическом приближении с учетом первых поправок на начало вырождения.

4.20. Модель звезды «белый карлик»: масса $M \approx 10^{33}$ г, состав – гелий, плотность $\approx 10^7$ г/см³, температура $\approx 10^7$ К (атомы полностью ионизированы). Оценить а) температуру Ферми; б) давление электронного газа; в) собственную гравитационную энергию звезды.

4.21. Для вырожденного газа Ферми вычислить $C_p - C_V$ и сжимаемость κ_τ .

4.22. В электронном газе найти распределение электронов по компоненте скорости v_x . Найти $\langle v_x^2 \rangle$ при $\tau = 0$.

4.23. Найти среднее число столкновений с единицей поверхности стенки за единицу времени в газе Ферми при $\tau = 0$.

4.24. Энергия электронов в металле равна $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2)/2m_1 + p_z^2/2m_2$. Найти энергию Ферми. Вычислить $\langle v_z^2 \rangle$ при $\tau = 0$.

4.25. Показать, что в случае статистики Бозе – Эйнштейна $(\partial\mu/\partial\tau)_N < 0$.

4.26. Найти плотность термоэлектронного тока для металла с потенциальным барьером на поверхности $u \gg \tau$.

4.27. Найти термодинамические характеристики ультрарелятивистского сильно вырожденного газа Ферми (энергия частицы равна $\varepsilon = cp$, p – импульс, c – скорость света).

4.28. Найти среднее число фотонов и среднее значение частоты фотона в черном излучении.

4.29. Найти уравнение адиабатического процесса в черном излучении.

4.30. Найти адиабатическую сжимаемость черного излучения.

4.31. Абсолютно черный шар радиуса R (0,1 м) с начальной температурой τ_1 (10^3 К) охлаждается вследствие излучения в среду с температурой 0 К. За какое время температура шара достигнет величины τ_2 (100 К), если его теплоемкость равна C_V (500 Дж/кг К) и плотность $\rho = 8$ г/см³?

4.32. Определить поправку к теплоемкости твердого тела при высоких температурах в низшем приближении по отношению θ/τ , где θ – температура Дебая.

4.33. Определить максимальную работу, которую можно получить при выравнивании температур двух одинаковых твердых тел с начальными температурами τ_1 , τ_2 , существенно большими температуры Дебая.

4.34. Вычислить пара- и диамагнитную восприимчивость электронов, используя статистику Больцмана.

4.35. Вычислить парамагнитную восприимчивость вырожденного электронного газа.

4.36. В приближении эффективной массы энергия электрона в зоне проводимости равна $\varepsilon = E_0 + p^2/2m_e^*$ (E_0 – ширина запрещенной зоны, $E_0 \gg \tau$), энергия дырки $\varepsilon' = p^2/2m_h^*$. Показать, что в полупроводнике с собственной проводимостью плотности электронов и дырок равны

$$n = p = 2 \left(\frac{\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_0/2\tau},$$

и энергия Ферми равна $\mu = \frac{1}{2} E_0 + \frac{3}{4} \tau \ln(m_h^* / m_e^*)$.

4.37. Для полупроводника с отрицательной проводимостью (*n*-типа) получить соотношение

$$n = \frac{n_D N}{2(N_D - n_D)} e^{-E_D/\tau}, N = 2(m_e \tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2},$$

где N_D – число доноров, n_D – число занятых донорных уровней. Примесный уровень может быть занят только одним электроном, электронный газ не вырожден. Найти энергию Ферми в предельных случаях низких и высоких температур.

4.38. Вычислить магнитную восприимчивость системы электронов на донорных уровнях, предполагая, что каждый уровень может быть занят только одним электроном.

4.39. Молекулы идеального Бозе-газа имеют во внешнем поле потенциальную энергию а) $U = \alpha z$, б) $U = \alpha z^2$ (α – постоянная). Найти температуру конденсации и скачок теплоемкости.

4.40. Проверить приближенное равенство $C_V \approx C_p$ для твердых тел при низких и высоких температурах.

5. НЕИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

5.1. Разреженные газы нейтральных частиц

Взаимодействие между двумя нейтральными атомами (молекулами) складывается из сравнительно дальнегодействующего притяжения (*ван-дер-ваальсовы силы*) и короткодействующего отталкивания, связанного с заметным перекрыванием электронных облаков частиц на малых расстояниях. Энергия взаимодействия частиц схематически изображена на рис. 5.1. Она часто моделируется *потенциалом Леннарда – Джонса*

$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

где параметры модели r_0 и u_0 соответствуют точке минимума потенциала, как указано на рисунке. Если частицы несферические, то энергия взаимодействия зависит и от относительной ориентации частиц. В этом случае ур. (5.1) представляет усредненное по ориентациям взаимодействие. Приведем параметры модели для некоторых газов:

H_2 : $r_0 = 3.28 \text{ \AA}$, $u_0 = 37 \text{ К}$; Kr : 4.05 \AA , 171 К ; CH_4 : 4.28 \AA , 327 К .

Иногда используются упрощенные прямоугольные потенциалы типа изображенного на рис. 5.1 прямыми линиями (модель «жестких сфер» с притяжением):

$$u = \begin{cases} 0, & r \geq \rho \\ -u_0, & \rho > r > d \\ \infty, & r \leq d \end{cases} \quad \begin{aligned} & (\rho - \text{«радиус взаимодействия»}) \\ & (d - \text{диаметр частицы, обычно } \rho \approx 2 \div 3 d) \end{aligned} \quad (5.2)$$

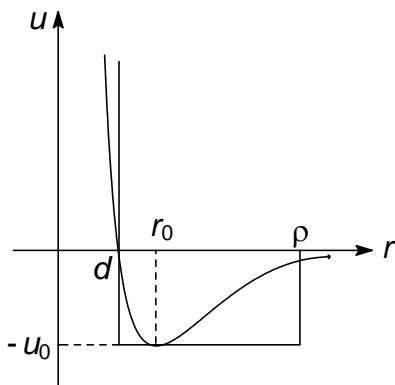


Рис. 5.1

Потенциальная энергия системы в *приближении парных взаимодействий*, $U_{pot} = \sum u(r_{ik})$, где суммирование проводится по всем парам частиц. В принципе возможны тройные, четверные взаимодействия, не сводящиеся к суммам парных, но, во всяком случае, в разреженных газах (среднее расстояние между частицами намного больше диаметра

частиц) их роль несущественна. Рассмотрим классический разреженный газ из одинаковых частиц при температурах $\tau \geq u_0$, когда можно пренебречь «слипанием» частиц. Статистический интеграл системы равен:

$$Z = Z_{id} J / V^N, \quad J = \int \exp(-\sum u_{ik} / \tau) dV_1 \dots dV_N. \quad (5.3)$$

Здесь $u_{ik} \equiv u(r_{ik})$, J – *конфигурационный интеграл*. Функция Майера $f_{ik} = \exp(-u_{ik} / \tau) - 1$ пренебрежимо мала при $r_{ik} > \rho$, конфигурационный интеграл с ее помощью представляется в виде:

$$J = \int \prod (1 + f_{ik}) dV_1 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{12} dV_1 dV_2 + \dots, \\ \int f_{12} dV_1 dV_2 = V\beta, \quad \beta = 4\pi \int [e^{-u(r)/\tau} - 1] r^2 dr. \quad (5.4)$$

(При таком подходе мы должны рассматривать не слишком большую систему, $N \leq V/Nv_2$, v_2 – объем «сферы взаимодействия»; т.е., $N \sim 10^4$. Тогда поправочный член в J невелик.)

В этом приближении

$$Z = Z_{id} (1 + N^2\beta/2V), \quad F = F_{id} - \beta\tau N^2/2V,$$

и уравнение состояния:

$$p = -(\partial F / \partial V)_\tau = (N\tau/V)(1 - \beta N/2V). \quad (5.5)$$

Фактически мы получили первые члены *вириального разложения* для уравнения состояния по степеням плотности:

$$pV/N\tau = 1 + B_2(\tau)N/V + B_3(\tau)N^2/V^2 + \dots, \quad (5.6)$$

где $B_2(\tau)$, $B_3(\tau)$ – соответственно второй, третий *вириальные коэффициенты*.

Рассмотренный метод пригоден лишь при достаточно быстром убывании энергии взаимодействия частиц с увеличением расстояния между ними. При $u(r) \sim r^{-n}$ с $n \leq 3$ величина β , (5.4), расходится. Для упрощенного модельного потенциала (5.2)

$$\beta = -8v_1 + u_0v_2/\tau, \quad (5.7)$$

где v_1 – объем молекулы, v_2 – объем сферы взаимодействия. Как видно, знак β зависит от температуры. Температура τ_B , при которой $\beta(\tau_B) = 0$, называется *точкой Бойля*.

Отметим, что для разреженного газа вириальное разложение оказывается разложением по малому параметру $v_2/(V/N)$.

5.2. Вириальное разложение с использованием большого канонического распределения

В соответствии с определением (2.16) большая статсумма представляет собой ряд по степеням абсолютной активности $\lambda = \exp(\mu/\tau)$: $Z' = \sum \lambda^N Z_N$, где Z_N – обычная статсумма системы N частиц. Обозначим $Z_N = \frac{Z_1^N}{N! V^N} J_N$; очевидно, $J_0 = 1$, $J_1 = V$. Для классического газа, согласно (5.3), J_N совпадает с конфигурационным интегралом. Вводя обозначение $\alpha = \lambda Z_1/V$, представим большую статсумму в виде ряда по степеням величины α (которую также будем называть активностью):

$$Z' = \sum_N \frac{\alpha^N}{N!} J_N. \quad (5.8)$$

В соответствии с формулами $pV = \tau \ln Z'$ и $\langle N \rangle = \tau \partial \ln Z' / \partial \mu$ в виде ряда по степеням активности представляются также давление и среднее число частиц:

$$\frac{pV}{\tau} = \ln[1 + (Z' - 1)] = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n} (Z' - 1)^n = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \alpha^k, \quad (5.9)$$

$$A_k = \sum_{l=1}^k \frac{(-1)^{l-1}}{l} \sum_{i_1+i_2+\dots+i_l=k} \frac{J_{i_1} J_{i_2} \dots J_{i_l}}{i_1! i_2! \dots i_l!},$$

$$\langle N \rangle = \alpha \frac{\partial \ln Z'}{\partial \alpha} = \sum_{k=1}^{\infty} (k A_k) \alpha^k. \quad (5.10)$$

Приведенные выражения довольно громоздки, и мы укажем здесь несколько первых коэффициентов разложений:

$$A_1 = J_1, A_2 = \frac{1}{2} J_2 - \frac{1}{2} J_1^2, A_3 = \frac{1}{6} J_3 - \frac{1}{2} J_2 J_1 + \frac{1}{3} J_1^3, A_4 = \frac{1}{24} J_4 - \frac{1}{6} J_3 J_1 - \frac{1}{8} J_2^2 + \frac{1}{2} J_2 J_1^2 - \frac{1}{4} J_1^4.$$

В дальнейшем мы будем полагать $V = 1$, выбрав в качестве единицы объем, на который в среднем приходится небольшое число частиц. Тогда $\langle N \rangle = n$ представляет собой среднюю плотность числа частиц, а выражение (5.10) – разложение плотности в ряд по степеням активности α . Чтобы получить обратное разложение активности в ряд по степеням плотности:

$$\alpha = \sum_{l=1}^{\infty} C_l n^l, \quad (5.11)$$

подставим (5.11) в (5.10) и сравним коэффициенты при одинаковых степенях n ($= \langle N \rangle$) в правой и левой частях полученного равенства. Несколько первых коэффициентов ряда (5.11) выглядят следующим образом:

$$C_1 = 1, C_2 = -2A_2, C_3 = -3A_3 + 8A_2^2, C_4 = -4A_4 + 30A_3A_2 - 40A_2^3.$$

Подставляя, наконец, (5.11) в (5.9), получим вириальное разложение:

$$\frac{P}{\tau} = \sum_{i=1}^{\infty} B_i n^i, \quad (5.12)$$

коэффициенты B_i которого выражаются через величины A_i . Приведем выражения четырех первых вириальных коэффициентов:

$$B_1 = 1, B_2 = -A_2, B_3 = -2A_3 + 4A_2^2, B_4 = -3A_4 + 18A_3A_2 - 20A_2^3. \quad (5.13)$$

Вывод вириального разложения (5.12) в принципе может быть использован для любой системы, если рассматривать величины J_N как результат формальной перестройки статсуммы. Для текучих систем, в которых поступательное движение составляющих ее частиц можно рассматривать как классическое, это конфигурационные интегралы. В этом случае вириальные коэффициенты выражаются в виде интегралов от функций Майера f_{ij} :

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2} \int f_{12} d\mathbf{r}_{12}, & B_3 &= -\frac{1}{3} \iint f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13}, \\ B_4 &= -\frac{1}{8} \iiint f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} (3 + 6f_{13} + f_{13} f_{24}) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\mathbf{r}_{14}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Приведенные в предыдущем параграфе параметры потенциала Леннарда – Джонса получены в результате сравнения рассчитанного с этим потенциалом второго вириального коэффициента с экспериментом.

5.3. Метод частичных функций распределения

Определение s -частичной функции распределения (для системы из N одинаковых бесструктурных частиц):

$$\rho_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{(N-s)!} \int \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N, \quad (5.15)$$

где ρ_N – «полная» функция распределения системы по микросостояниям (ср. (2.20), (2.22)):

$$\rho_N^0(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{Z_N (2\pi\hbar)^{3N}} \exp\left(-\sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M\tau} - \frac{1}{\tau} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\right), \quad (5.16)$$

а U – энергия взаимодействия частиц и потенциальная энергия частиц во внешних полях. s – частичная координатная функция распределения:

$$n_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = \int \rho_s d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_s = \frac{1}{(N-s)!} \int n_N d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (5.17)$$

Функция ρ_N нормирована на $N!$ ($\int \rho_N d\mathbf{p} \dots d\mathbf{r} = N!$). Напомним, что если ограничить область интегрирования частью фазового пространства, не содержащей совпадающих микросостояний, то $\int' \rho_N d\mathbf{p} \dots d\mathbf{r} = 1$ (ср. раздел 2.4.1). При выбранном определении функции ρ_s и n_s нормированы на $N!/(N-s)!$. Они пропорциональны вероятностям распределения группы s частиц по координатам и импульсам и по координатам, соответственно.

При расчете физических величин приходится иметь дело в основном с одно- и двухчастичными функциями распределения. Так, среднее значение «двухчастичной» величины вида $A = \sum_{(ik)} a_{ik}$

определяется двухчастичной функцией распределения:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N!} \int A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int a_{12} \rho_2(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (5.18)$$

Плотность числа частиц в точке \mathbf{x} , $n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{x})$; среднее ее значение:

$$\langle n(\mathbf{x}) \rangle = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) n_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_1(\mathbf{x}), \quad (5.19)$$

что и определяет физический смысл одночастичной координатной функции распределения.

Если исходить из неравновесной функции $\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$, то и частичные функции распределения, и вычисленные с их помощью физические величины явно зависят от времени.

Некоторые равновесные функции распределения:

$$n_N^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (N!/J) \exp(-U_N/\tau); \quad (5.20)$$

$$\rho_1^0(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = n_1^0(\mathbf{r}) \phi^0(\mathbf{p}), \quad \rho_2^0 = n_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi^0(\mathbf{p}_1) \phi^0(\mathbf{p}_2), \quad (5.21)$$

где $\phi^0(\mathbf{p})$ – нормированное на единицу распределение Максвелла по импульсам.

Равновесная энергия однородной системы (в отсутствие внешних полей), выраженная через бинарную функцию распределения $n_2^0(\mathbf{r})$:

$$E = \frac{3}{2} N\tau + \frac{1}{2} V \int_0^\infty u(r) n_2^0(r) 4\pi r^2 dr. \quad (5.22)$$

Для однородной системы $n_1^0 = N/V \equiv n$.

Часто рассматриваются безразмерные координатные функции распределения G и корреляционные функции v :

$$\begin{aligned} n_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) &= n_1(\mathbf{r}_1) \dots n_1(\mathbf{r}_s) G_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s); \\ G_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) &= 1 + v_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s). \end{aligned} \quad (5.23)$$

Корреляционные функции обращаются в нуль при больших расстояниях между всеми s частицами. Парное распределение $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и парная корреляционная функция $v_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$; в однородной изотропной среде они зависят лишь от $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r$. Величина $nG(r)4\pi r^2 dr$ представляет собой среднее число молекул, расположенных в шаровом слое $(r, r + dr)$ с центром на некоторой выбранной молекуле. В силу этого $G(r)$ называют еще радиальной функцией распределения.

5.3.1. Цепочка уравнений

Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона

Для равновесных координатных функций, исходя из их определения и опуская индекс 0, получаем следующие соотношения:

$$-\tau \nabla_1 n_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = n_s \left(\nabla_1 \sum_{i=2}^s u_{1i} \right) + \int n_{s+1} \nabla_1 u_{1s+1} d\mathbf{r}_{s+1}, \quad (5.24)$$

где $\nabla_1 \equiv \partial / \partial \mathbf{r}_1$. Смысл введения частичных функций распределения заключается в возможности расщепления цепочки уравнений на основе физических приближений. *Суперпозиционное приближение* состоит в представлении трехчастичной функции распределения в виде наложения двухчастичных (пренебрежении тройными корреляциями):

$$n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) n_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) / n_1(\mathbf{r}_1) n_1(\mathbf{r}_2) n_1(\mathbf{r}_3). \quad (5.25)$$

или

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) G(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1).$$

В результате цепочка замыкается на парной функции; для однородной изотропной системы получаем интегро-дифференциальное уравнение:

$$-\tau \nabla_1 \ln G(r_{12}) = \nabla_1 u_{12} + n [G(r_{13}) G(r_{23}) \nabla_1 u_{13} d\mathbf{r}_3,$$

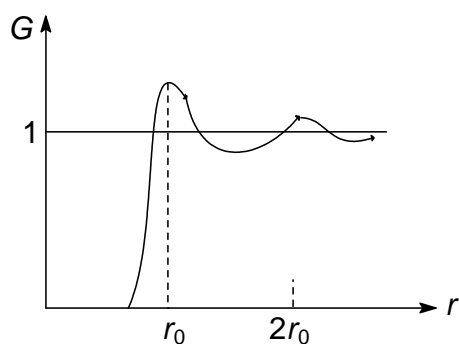


Рис. 5.2

которое можно решать численно для заданного потенциала $u(r)$. Приближенный вид парного распределения для потенциала Леннарда – Джонса изображен на рис. 5.2. Он хорошо отражает указанный выше физический смысл величины $G(r)$.

5.4. Уравнение состояния (давление) реального газа

В соответствии с формулами (3.15), (5.3)

$$p = \partial(\tau \ln Z) / \partial V = (\tau / J) (\partial J / \partial V),$$

ибо Z_{id} / V^N от объема не зависит. Конфигурационный интеграл J является функцией объема типа

$$g(V) = \int_V \dots \int f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Если взять ящик размерами λL , то

$$g(\lambda^3 V) = \int_{\lambda^3 V} \dots \int f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \lambda^{3N} \int_V \dots \int f(\lambda \mathbf{r}'_1, \dots, \lambda \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_N.$$

Далее,

$$\partial g(\lambda^3 V) / \partial V = g' \lambda^3 = (\lambda / 3V) \partial g(\lambda^3 V) / \partial \lambda, \text{ т.е., } \partial g(V) / \partial V = (1/3V) \partial g(\lambda^3 V) / \partial \lambda|_{\lambda=1}.$$

Поэтому
$$\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{1}{3V} \left[3NJ - \frac{N(N-1)}{2\tau} \int_V \dots \int u'(r_{12}) r_{12} \exp(-\sum u_{ij} / \tau) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right].$$

Окончательно,

$$p = n\tau - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} G_2(r) r^3 dr. \quad (5.26)$$

Это уравнение годится как для разреженных, так и для плотных газов (жидкостей). Оно сводит проблему уравнения состояния к расчету парного распределения, например, в суперпозиционном приближении, к решению уравнений ББГКИ. Уравнение (5.26) может быть сопоставлено с вириальным разложением, если представить $G(r; n, \tau)$ в виде ряда по плотности:

$$G(r; n, \tau) = G^{(0)}(r, \tau) + nG^{(1)}(r, \tau) + n^2 G^{(2)}(r, \tau) + \dots$$

Так, если в выражении (5.4) для $\beta = -2B_2$ провести интегрирование по частям, то оказывается возможным сопоставление $G^{(0)} = \exp(-u(r)/\tau)$.

Вириальное разложение в общем виде плохо приспособлено для изучения фазовых переходов газ – жидкость, поскольку в точке перехода функции $p(n)$ должны обладать особенностями. Качественное рассмотрение таких переходов удобно проводить на основе феноменологического уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{N\tau}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2}a, \quad (5.27)$$

которое в виде ряда по степеням плотности $n = N/V$ имеет вид:

$$\frac{p}{\tau} = n + n^2 \left(b - \frac{a}{\tau} \right) + n^3 b^2 + n^4 b^3 + \dots$$

Сравнивая второй вириальный коэффициент в этом разложении с найденным для упрощенного прямоугольного потенциала (ур. (5.7)), получаем: $b = 4v_1$, $a = u_0 v_2 / 2$. Третий вириальный коэффициент даже в простейшей модели невзаимодействующих жестких сфер ($u_0 = 0$) не соответствует уравнению Ван-дер-Ваальса с $a = 0$ (ср. с задачей 5.3).

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно «вывести», полагая, что каждая молекула движется независимо от других в среде (в усредненном поле остальных молекул), причем объем системы уменьшен за счет короткодействующих сил отталкивания («конечных размеров» молекул). Средняя потенциальная энергия одной молекулы (прямоугольный потенциал) равна $-u_0 n v_2$, где v_2 – объем сферы взаимодействия. Эту величину следует разделить пополам, имея в виду, что она складывается из энергий парных взаимодействий. Обозначая эффективный объем $V - Nb$, а средний потенциал, приходящийся на одну молекулу, $-na$, имеем:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{(V - Nb)^N [\exp(na/\tau)]^N}{V_Q^N N!}, \quad F = -\tau \ln Z = -N \ln \frac{V - Nb}{NV_Q} + \frac{N^2}{V}a - N, \quad (5.28)$$

и вычисление производной $p = -\partial F / \partial \tau$ приводит к уравнению Ван-дер-Ваальса.

Если измерять объем, давление и температуру системы, используя в качестве единиц измерения соответствующие критические величины:

$$v_c = 3Nb, \quad \tau_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (5.29)$$

то приведенные величины $v = V/v_c$, $t = \tau/\tau_c$, $\pi = p/p_c$ подчиняются общему для всех газов Ван-дер-Ваальса (различающихся индивидуальными параметрами a , b) уравнению (задача 5.7):

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)\left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t. \quad (5.30)$$

Критические величины получаются в результате решения системы уравнений, определяющих критическую точку (см. раздел 6):

$$(\partial p / \partial V)_\tau = 0, \quad (\partial^2 V / \partial V^2)_\tau = 0, \quad (5.31)$$

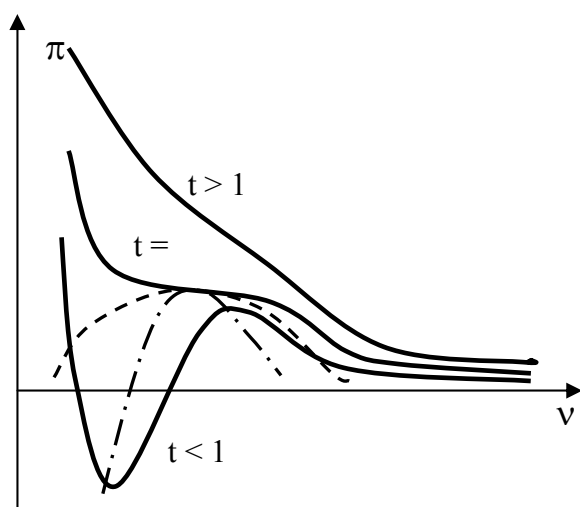


Рис. 5.3

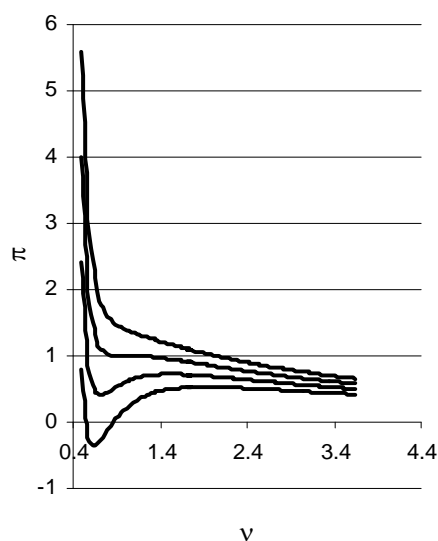


Рис. 5.4

к которой добавляется само уравнение Ван-дер-Ваальса. Здесь мы снова (ср. раздел 4.10) имеем закон *соответственных состояний*: приведенное давление всех газов одинаково при одинаковых приведенных объеме и температуре. Можно показать, что любые газы с

парным взаимодействием молекул вида $u_{ik} = u_0 f\left(\frac{r_{ik}}{r_0}\right)$ подчиняются

закону соответственных состояний в приведенных единицах $t = \tau/u_0$, $v = V/Nr_0^3$, $\pi = pr_0^3/u_0$ (Hecht, 1998). На рис. 5.3 схематически показаны изотермы газа Ван-дер-Ваальса на плоскости (p, V) . На рис. 5.4 — изотермы в линейной шкале.

5.5. Теория Дебая – Хюккеля для равновесной разреженной плазмы

Плазма – полностью ионизованный газ, в целом нейтральный:

$$\sum_a N_a z_a = 0,$$

где $z_a e$ – заряд иона типа a , N_a – число таких ионов. На расстояниях, заметно превышающих размеры ионов, преобладает дальнедействующее кулоновское взаимодействие, и в разреженной плазме можно ограничиться рассмотрением только такого взаимодействия. Пространственное распределение частиц и потенциал взаимосвязаны и определяются совместно (метод самосогласованного поля). Кулоновская энергия взаимодействия ионов может быть записана в виде

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_a N_a z_a e \phi_a,$$

где ϕ_a – усредненный потенциал в месте нахождения выделенного заряда z_a , создаваемый всеми прочими зарядами. Потенциал (как и распределение зарядов) около заряда z_a сферически симметричен и подчиняется уравнению Пуассона

$$\Delta \phi(r) = -4\pi e \sum_b z_b n_b(r), \quad (5.32)$$

причем n_b , очевидно, зависит от r . В классическом (больцмановском) приближении:

$$n_b = n_b^{(0)} \exp[-z_b e \phi(r) / \tau] \approx n_b^{(0)} [1 - z_b e \phi(r) / \tau], \quad n_a^{(0)} = N_a / V. \quad (5.33)$$

Теперь уравнение для потенциала – $\Delta \phi = \kappa_D^2 \phi$, а убывающее на ∞ решение этого уравнения – $\phi(r) = \frac{C}{r} \exp(-\kappa_D r)$, где $r_D = \kappa_D^{-1}$ – *дебаевский радиус (радиус экранирования)*,

$$\kappa_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\tau V} \sum_b N_b z_b^2. \quad (5.34)$$

Константа C находится из условия, что при r малых потенциал в основном определяется зарядом z_a , расположенным в начале отсчета:

$$\phi(r) = \frac{z_a e}{r} - z_a e \kappa_D + \dots$$

Второе слагаемое здесь представляет как раз потенциал, создаваемый в месте нахождения заряда z_a окружающим его ионным облаком. Таким образом,

$$U_{Coul} = -\frac{V}{2} \kappa_D e^2 \sum_a n_a^{(0)} z_a^2 = -e^3 \sqrt{\pi/V\tau} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (5.35)$$

Используя соотношение $E/\tau^2 = -\frac{\partial}{\partial \tau}(F/\tau)$, находим свободную энергию и давление:

$$\begin{aligned} F &= F_{id} - \frac{2}{3} e^3 \sqrt{\pi/V\tau} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}, \\ p &= p_{id} - \frac{1}{3} e^3 \sqrt{\pi/V^3\tau} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Условие разреженности плазмы соответствует малости потенциальной энергии: $\tau \gg e^3(N/V\tau)^{1/2}$, или $\tau \gg e^2(N/V)^{1/3} = e^2/l$, где $l = (V/N)^{1/3}$ – среднее расстояние между частицами. Через радиус Дебая – Хюккеля это условие запишется в виде:

$$r_D \approx (\tau l^3 / e^2)^{1/2} \gg l. \quad (5.37)$$

Если в газе нейтральных атомов мал параметр ρ/l , то в плазме малым оказывается l/r_D .

В качестве некоторого обобщения можно учесть конечный размер ионов, рассматривая их как жесткие сферы радиуса r_0 . Тогда потенциал $\varphi(r)$ модифицируется следующим образом (Neicht, 1998):

$$\varphi(r) = \frac{z_a e \exp[-\kappa_D(r - r_0)]}{(1 + \kappa_D r_0)r}, \quad (r > r_0).$$

Приведенная выше теория применима и к слабым электролитам, для которых она первоначально и развивалась. Влияние среды (растворителя) приближенно учитывается введением в уравнение Пуассона диэлектрической постоянной этой среды. Диэлектрическая постоянная при этом войдет и в дебаевский радиус r_D . Очевидно, давление (5.36) в таком случае относится к «газу» ионов в электролите.

Мы описывали плазму в классическом режиме. Элементы теории вырожденной плазмы см. в книге Ландау и Лифшица (1976). Ситуация с полным вырождением электронной компоненты плазмы рассматривается в задаче 5.9.

5.6. Примечания

В этом разделе мы затронули три метода исследования неидеальных газов – вычисление вириальных коэффициентов в разложении давления в ряд по степеням плотности, метод частичных функций распределения (метод корреляционных функций), метод Дебая – Хюккеля, как разновидность метода среднего (само-согласованного) поля. Было рассмотрено также феноменологическое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса; другие феноменологические уравнения состояния неидеальных газов см. в книге Кубо (1970). Подробно метод вириальных разложений изложен, например, в книгах Хилла (1960), Майера и Гепперт-Майер (1980). Метод среднего поля получил широкое распространение в различных разделах физики ввиду своей наглядности, но, по-видимому, более универсальным в статистической физике является метод функций распределения, применимый как для разреженных газов, так и для плотных газов и жидкостей. Термодинамические характеристики разреженной плазмы (раздел 5.5) довольно просто могут быть получены и в рамках метода частичных функций распределения [Ландау и Лифшиц, 1976], но в этом методе возможен учет более высоких приближений по плотности.

Метод функций распределения был детально разработан Боголюбовым (1946) для описания как равновесных, так и неравновесных процессов. Им было введено важное условие ослабления корреляций, в соответствии с которым корреляция между частицами в выделенной группе частиц уменьшается, приближаясь к нулю, с ростом расстояния между частицами [см. также Климонтович, 1982; Куни, 1981]. Для парной функции распределения, входящей в общее уравнение состояния (5.26), помимо уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона, был предложен еще целый ряд уравнений, послуживших основой многочисленных компьютерных расчетов свойств плотных газов и жидкостей (уравнения Орнштейна – Цернике, Перкуса – Йефика и др.).

Вириальные разложения представляют собой подход к теории жидкостей, исходящий из теории идеального газа. Существуют ячеечные теории жидкости, исходящие из теории идеального кристалла (модель Эйнштейна), в соответствии с которыми молекула жидкости движется независимо от других в пределах некоторой ячейки,

приобретая по мере повышения температуры «коммунальную энтропию», обусловленную возможностью выхода молекулы в другие ячейки [Hill, 1986; Necht, 1998].

Термодинамика конденсированных сред при (относительно) низких температурах определяется элементарными возбуждениями (квазичастицами). При малом числе возбуждений газ квазичастиц можно рассматривать как идеальный (раздел 4). О слабо-неидеальных ферми- и бозе-газах см. Ландау и Лифшиц (1976).

Контрольные вопросы

1. Что означает приближение парных взаимодействий?
2. Как выглядит конфигурационный интеграл для идеального газа во внешнем силовом поле?
3. Найдите вириальные коэффициенты газа Ван-дер-Ваальса.
4. Приведите определение двухчастичной функции распределения и укажите его смысл.
5. Оцените радиус Дебая – Хюккеля в газе из протонов и электронов при различных значениях плотности газа и температуры: 10^{16}см^{-3} , 10^3 К ; 10^{19}см^{-3} , 10^5 К .

Задачи

5.1. Найти поправки первого порядка к термодинамическим функциям E , σ , G , F и теплоемкостям C_V , C_P разреженного реального газа по сравнению с соответствующими величинами идеального газа.

5.2. Вычислить B_2 в модели жестких сфер радиуса r_0 с ван-дер-ваальсовым притяжением $u(r) = -u_0(r_0/r)^6$.

5.3. Найти второй и третий вириальный коэффициенты газа, состоящего из жестких сфер диаметра a .

5.4. Представить химический потенциал в виде ряда по степеням плотности; по степеням давления.

5.5. Написать большую статсумму и вириальное разложение для двухкомпонентной смеси.

5.6. Обобщить определение частичных функций распределения на случай многокомпонентных систем.

5.7. Записать уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в приведенных единицах $v = V/V_c$, $\pi = p/p_c$, $t = T/T_c$, где T_c , p_c , V_c – критические значения температуры, давления и объема.

5.8. Пространство между плоскими параллельными пластинами конденсатора заполнено ионным раствором. Пластины обладают разностью потенциалов φ ($e\varphi \ll \tau$), причем после зарядки конденсатор отсоединен от источника. Получить выражения для распределения пространственного заряда в системе после достижения теплового равновесия.

5.9. Положительный заряд равномерно распределен с плотностью $n_0 e$, и в этой же области пространства распределены электроны со средней плотностью n_0 . В некоторую точку среды (начало координат) вносится дополнительный заряд Ze . Вывести выражение, описывающее пространственное распределение электронов в следующих двух случаях: а) высокие температуры, электронный газ не вырожден, б) $\tau = 0$ и электронный газ полностью вырожден. Уравнение для плотности распределения рассмотреть в линейном приближении.

6. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

6.1. Условия сосуществования фаз

Фаза – физически однородная часть системы, занимающая определенный объем. Примеры фаз – агрегатные состояния вещества: пар, жидкость, различные кристаллические модификации. При некоторых условиях даже однокомпонентное вещество в равновесном состоянии существует одновременно в виде двух или более соприкасающихся фаз. На рис. 6.1 изображена примерная изотерма определенного количества (N молекул) такого вещества, состояния которого описываются уравнением типа Ван-дер-Ваальса. В области объемов $V_2 \div V_1$ при некотором давлении p_1 сосуществуют газовая (пар) и жидкая фазы; при движении вдоль прямого участка изотермы происходит фазовый переход. Соотношение между числами молекул в обеих фазах подчиняется «правилу рычага»: из условий $N_1 + N_2 = N$, $(N_1 V_1/N) + (N_2 V_2/N) = V$ следует

$$N_1/N_2 = (V_2 - V)/(V - V_1). \quad (6.1)$$

Изотермы Ван-дер-Ваальса не содержат прямолинейных участков (рис. 5.4); давление p_1 определяется условиями равновесия двух фаз («правило площадей» Максвелла, см. задачу 6.5). Продолжение изотермы со стороны плотной фазы в область ниже p_1 вплоть до точки минимума, $(\partial p/\partial V)_T = 0$, соответствует метастабильным однофазным состояниям типа перегретой жидкости. Стабильными при этих давлениях являются двухфазные состояния с меньшими температурами. Метастабильный участок изотермы со стороны малых плотностей, над прямой $p = p_1$ до точки максимума, соответствует перенасыщенному (переохлажденному) пару. Область плоскости (pV), в которой изотермы Ван-дер-Ваальса проходят между максимумами и минимумами, отвечает состояниям, в которых вещество может существовать только в двухфазной форме.

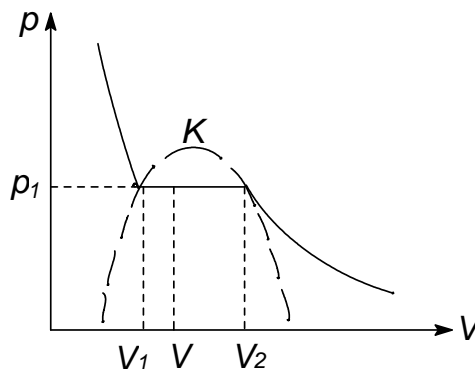


Рис. 6.1

Фазы можно рассматривать как подсистемы, находящиеся в тепловом и диффузионном равновесии, условия равновесия имеют следующий вид (индексы 1, 2 относятся к первой и второй фазам):

$$\tau_1 = \tau_2, p_1 = p_2, \mu_1(p, \tau) = \mu_2(p, \tau). \quad (6.2)$$

Здесь не учтены поверхностные эффекты – считается, что фазы содержат значительно больше частиц, чем граница раздела. В дифференциальной форме ($d\mu_1 = d\mu_2$) последнее из условий (6.2) переписывается в виде *уравнения Клапейрона-Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{\tau(v_2 - v_1)}, \quad (6.3)$$

где $v_{1(2)}$ – объем, приходящийся на молекулу в первой (второй) фазе, $\sigma_{1(2)}$ – энтропия на одну молекулу. Величина $q = \tau(\sigma_2 - \sigma_1)$ называется скрытой теплотой перехода из фазы 1 в фазу 2. При переходе в газовую фазу $v_2 \gg v_1$, полагая, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, получим: $dp/d\tau = q\tau^{-2}$. Переходы между фазами, различающимися удельным объемом и удельной энтропией (то есть с ненулевой теплотой перехода), обычно называют *фазовыми переходами первого рода*.

6.2. Критическая точка

На плоскости (p, τ) уравнение $\mu_1(p, \tau) = \mu_2(p, \tau)$ определяет линию сосуществования фаз (рис. 6.2), которая может заканчиваться в *критической точке К*. На плоскости (p, V) изображена область сосуществования фаз (ограничена пунктиром на рис. 6.1). Примерный вид поверхности, соответствующей равновесным состояниям некоторого количества вещества в координатах (p, V, τ) , изображен на рис. 6.3. При наличии критической точки различие между фазами не качественное, они обладают одинаковой симметрией. Так, газ и жидкость различаются лишь плотностью. На рис. 6.2 при переходе из состояния 1 в 2 по пути *a* фазовый переход наблюдается по расслоению вещества на две фазы разной плотности в точке пересечения с линией сосуществования, а при переходе по пути *b* никаких качественных изменений не отмечается – меняется единая плотность всей системы.

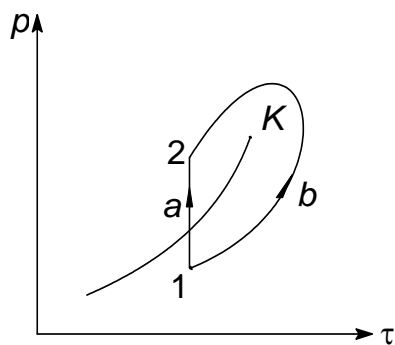


Рис. 6.2

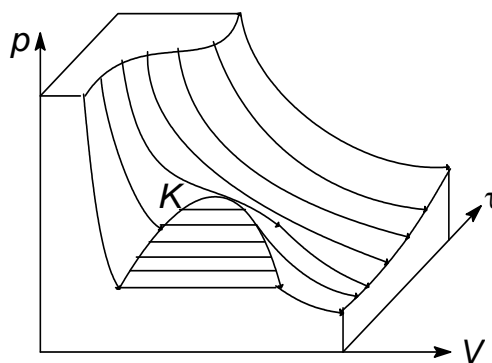


Рис. 6.3

Экстремумы изотерм Ван-дер-Ваальса (граничные точки метастабильных состояний) при повышении температуры до критической сближаются и совпадают. Критическая точка оказывается точкой перегиба для критической изотермы в плоскости (p, V) , и поэтому она определяется уравнением состояния и уравнениями

$$(\partial p / \partial V)_{\tau} = 0, (\partial^2 p / \partial V^2)_{\tau} = 0. \quad (6.4)$$

Фазовые переходы жидкость – твердое тело (кристалл), газ – твердое тело также относятся к первому роду, однако критическая точка для них отсутствует, поскольку при таких переходах меняется симметрия вещества. Кривая сосуществования фаз уходит в бесконечность, либо заканчивается в тройной точке (раздел 6.4).

6.3. Фазовые переходы первого и второго рода

При описанном выше фазовом превращении химический потенциал одной фазы непрерывным образом переходит в химический потенциал другой фазы (рис. 6.4). При температурах и давлениях, при

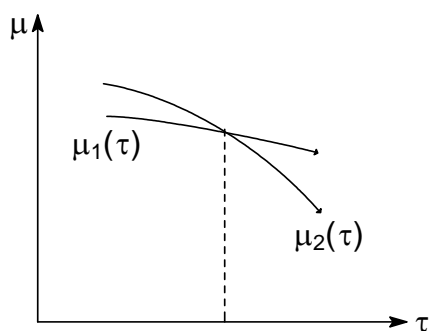


Рис. 6.4

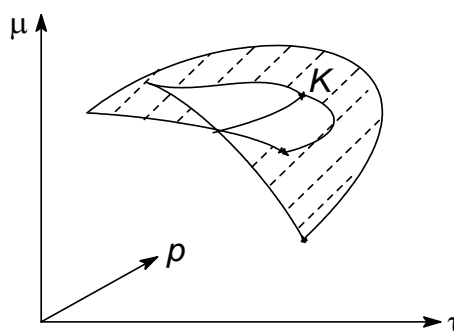


Рис. 6.5

которых $\mu_1 \neq \mu_2$, реализуется фаза с меньшим потенциалом, как более устойчивая; другая фаза может существовать лишь в качестве метастабильного состояния. Поверхность $\mu(p, \tau)$ при наличии критической точки может выглядеть, как на рис. 6.5. В окрестности сосуществующих фаз поверхность двулистка, линия сосуществования фаз является линией пересечения листов поверхности.

При фазовых переходах первого рода терпят разрыв первые производные химического потенциала по температуре и давлению, и имеет место уравнение Клапейрона-Клаузиуса, определяющее линию сосуществования фаз. Тогда фазовые переходы второго рода можно определить (по Эренфесту) как переходы, при которых непрерывны первые производные химического потенциала (энтропия и объем), но терпят разрыв вторые производные (теплоемкость и коэффициент объемного расширения). Однако классификация Эренфеста, по крайней мере, неполна, так как во многих случаях при фазовых переходах теплоемкость системы при приближении к температуре перехода стремится к бесконечности.

К фазовым переходам второго рода относится целый ряд явлений в кристаллах при изменении их температуры: сегнетоэлектрические переходы, переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние и обратно, переход в сверхпроводящее состояние, разупорядочение сплавов и другие. Сюда же относится и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. Во всех этих явлениях можно указать так называемый «параметр порядка», возникающий в низкотемпературной фазе и обращающийся в нуль в точке перехода, например спонтанную намагниченность при переходе в ферромагнитное состояние. Переход в системе газ – жидкость через критическую точку вдоль критической изохоры также можно отнести к фазовым переходам второго рода. Параметром порядка в этом случае служит разность плотностей жидкости и газа. Несколько подробнее фазовые переходы второго рода обсуждаются ниже, в разделах 6.8 и 6.9.

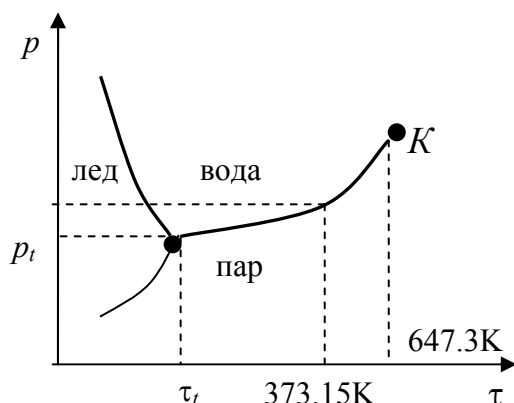


Рис. 6.6

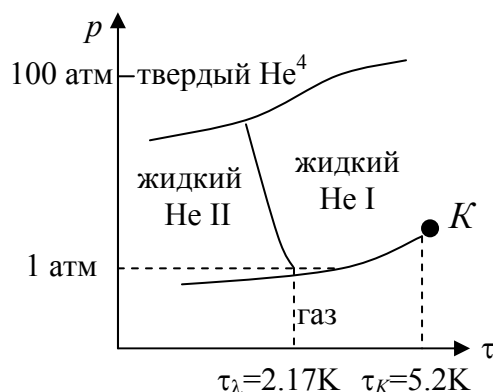


Рис. 6.7

6.4. Тройная точка. Фазовые диаграммы

Тройной точкой для однокомпонентного вещества называют состояние, в котором сосуществуют три фазы. Она полностью определяется уравнениями

$$\mu_1(p, \tau) = \mu_2(p, \tau) = \mu_3(p, \tau),$$

то есть в тройной точке сходятся линии сосуществования фаз. На рис. 6.6 приведена схематически фазовая диаграмма воды ($\tau_t = 273,16$ K; $p_t = 4,58$ мм ртутного столба). Отрицательный наклон кривой вода-лед связан с расширением воды при замерзании. При очень высоких давлениях имеются переходы между различными формами льда, не отображенные на рисунке. На рис. 6.7 изображена фазовая диаграмма He^4 ; λ -переход между нормальной и сверхтекучей жидкими фазами кратко обсуждался в связи с бозе-конденсацией.

6.5. Правило фаз Гиббса

При исследовании смесей жидкостей, различных растворов полезным оказывается правило фаз Гиббса. Пусть система состоит из n независимых компонент (в отсутствие химических реакций все вещества системы являются независимыми компонентами) и существует в виде r соприкасающихся фаз. Условия равновесия

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots \mu_r^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

представляют систему $n(r-1)$ уравнений. Общее число переменных состава фаз равно $r(n-1)$, числу независимых относительных концентраций, $c_r(i) = N_r(i) / \sum_i N_r^{(i)} \left(\sum_i c_r^{(i)} = 1 \right)$. С учетом давления и температуры получаем $r(n-1) + 2$ переменных, связанных $n(r-1)$ уравнениями. Таким образом, число параметров, которые можно задавать произвольно без нарушения условий равновесия, равно

$$f = n - r + 2. \quad (6.5)$$

В частности, при $n = 1$ максимальное число сосуществующих фаз равно 3, а p и τ в тройной точке определяются однозначно.

6.6. Поверхностное натяжение

Существует ряд явлений, связанных со свойствами поверхностей раздела фаз. Работа внешних сил по обратимому изменению площади поверхности на dS равна $dW = \alpha dS$, где α – коэффициент поверхностного натяжения. Это величина силы, действующей на единицу длины контура поверхности и направленной касательно к поверхности вдоль внутренней нормали к контуру. Коэффициент $\alpha > 0$, ибо в противном случае на поверхность действовали бы силы, стремящиеся неограниченно растянуть ее; при $\alpha > 0$ поверхность раздела стремится принять наименьшее возможное (при данном объеме фаз) значение. Поэтому при погружении одной изотропной фазы в другую (жидкость в газ или наоборот), она принимает форму шара (если не учитывать внешних силовых полей). С учетом поверхностного натяжения давления в двух фазах не совпадают; рассчитаем разность давлений в изотропном случае. Дифференциал свободной энергии системы:

$$dF = -\sigma d\tau - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \alpha dS. \quad (6.6)$$

Для двух фаз чистого вещества в равновесии при данном объеме, температуре, составе: $\mu_1 = \mu_2$, $dN = dN_1 + dN_2$, $d\tau = 0$ и $dF = 0$ (минимум свободной энергии), $dV_1 + dV_2 = 0$, так что

$$(p_2 - p_1)dV_1 + \alpha dS = 0.$$

Для сферы радиуса r (фаза 1 погружена в фазу 2) отсюда следует

$$p_1 - p_2 = 2\alpha/r. \quad (6.7)$$

Для воды при 20°C $\alpha = 72,75$ дн/см, и для капли с $r = 1$ мм $\Delta p = 1450$ дн/см² (эрг/см³) $\approx 1,4 \cdot 10^{-3}$ атм.

6.7. Метастабильные состояния. Зародыши

В газе (паре) с давлением p при температуре τ в равновесии с ним находится капля жидкости с радиусом $R_{кр}$, удовлетворяющим условию

$$\mu_{г}(p, \tau) = \mu_{ж}[p + (2\alpha/R_{кр}), \tau]. \quad (6.8)$$

Зависимость химпотенциала от давления (при заданной температуре $\tau < \tau_K$) изображена на рис. 6.8. Поскольку $\alpha > 0$, равенство (6.8) возможно лишь при $p \geq p_s$ (p_s – давление насыщения при температуре τ). Если $p < p_s$, то при любом R $\mu_{ж} > \mu_{г}$, и капля, образовавшаяся, например, в результате флуктуации, испаряется. Считая пар идеальным газом, полагая давление близким к p_s , $p - p_s \ll p_s$, и учитывая, что жидкость почти несжимаема (объем, приходящийся на молекулу в жидкости, $v_{ж}$, слабо зависит от давления), находим

$$R_{кр} \approx 2\alpha v_{ж}/(p - p_s)(v_{г} - v_{ж}). \quad (6.9)$$

Если радиус капли $r < R_{кр}$, давление в ней больше,

$$\mu_{ж}[p + (2\alpha/r), \tau] > \mu_{г},$$

и капля вновь имеет тенденцию к испарению. Поэтому, если молекулярные рои не слипнутся (в чистом паре это может произойти случайно, как флуктуация), жидкой фазы при переходе через p_s не возникает, пар остается в состоянии метастабильного равновесия. По мере роста p $R_{кр}$ уменьшается, вероятность образования капли с критическим радиусом (зародыша новой фазы) растет. Возникающий

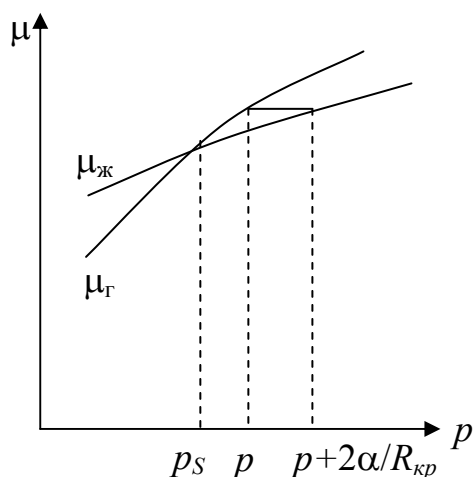


Рис. 6.8

зародыш служит центром конденсации жидкости. В реальных системах центрами конденсации обычно служат частицы твердых веществ, смачиваемых жидкостью, ионы и т.п. Поэтому для получения перенасыщенного пара принимаются специальные меры предосторожности.

Метастабильные состояния и зародыши характерны и для других фазовых переходов первого рода.

6.8. Ферромагнетизм в приближении молекулярного поля Вейсса

Одним из типичных фазовых переходов второго рода является переход магнетика из парамагнитного в ферромагнитное состояние. На этом примере проиллюстрируем теорию среднего поля, согласно которой взаимодействие частицы с другими частицами заменяется воздействием на нее некоторого самосогласованного усредненного поля окружения (молекулярного поля), определяемого состоянием системы. В магнетике на отдельную частицу (спин) в дополнение к внешнему магнитному полю B_{ext} действует молекулярное поле B_{mol} , источником которого являются магнитные моменты соседних частиц, средние значения которых вполне определяются намагниченностью системы M , так что

$$B_{mol} = \lambda M.$$

λ – параметр молекулярного поля, в изотропном случае это скаляр.

Чтобы приблизительно оценить λ , выпишем гамильтониан изотропного ферромагнетика в модели Гейзенберга:

$$H = -B_{ext} \sum_i \gamma S_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J S_i S_j \quad (J > 0), \quad (6.10)$$

то есть на отдельно взятый спин воздействует среднее магнитное поле

$$B_{ext} + \frac{1}{\gamma} \sum_j J \langle S_j \rangle.$$

При учете взаимодействия только ближайших соседей, а также имея в виду, что $\gamma \langle S_j \rangle = M/N$, находим параметр молекулярного поля $\lambda = Jz/N\gamma^2$, где z – число ближайших соседей спина. Аналогичный результат получается и в модели Изинга, соответствующей предельно анизотропному ферромагнетику, магнитный момент которого может быть ориентирован лишь в двух взаимно противоположных направлениях. Гамильтониан взаимодействия в этой модели обычно записывают в виде

$$\hat{H} = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j,$$

где суммирование проводится по всем парам соседних узлов в решетке, σ_i принимают значения ± 1 , которые можно рассматривать как проекции спина на ось намагничивания. Одномерная модель Изинга рассматривается в задаче 2.18.

Таким образом, мы имеем дело с системой N спинов (для простоты $S = 1/2$), находящихся в поле $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{mol}$, намагниченность ее (уравнение состояния ферромагнетика), согласно (2.12) равна по величине

$$M = \frac{N\gamma}{2} \tanh \frac{\gamma}{2\tau} (B_{ext} + \lambda M). \quad (6.11)$$

В частности, при $B_{ext} = 0$ получаем уравнение для спонтанной намагниченности:

$$M = M_0 \tanh \frac{\lambda\gamma M}{2\tau}.$$

Решения этого уравнения определяются пересечениями двух линий: $y = M$ и $y = M_0 \tanh \frac{\lambda\gamma M}{2\tau}$. Графики второй линии для трех различных значений температуры вместе с прямой $y = M$ изображены на рис. 6.9. Тангенс угла наклона выпуклой кривой к оси M в начале координат равен 1 при температуре

$$\tau_c = \lambda\gamma M_0/2 = N\lambda\gamma^2/4, \quad (6.12)$$

и меньше 1 при более высоких температурах. Поэтому отличная от нуля спонтанная намагниченность возникает лишь при температурах ниже этой точки перехода τ_c . В приведенных единицах

$$m = M/M_0, \quad t = \tau/\tau_c, \quad b = \gamma B/2\tau_c$$

уравнение состояния принимает вид

$$m = \tanh[(b+m)/t], \quad \text{или} \quad b = t \operatorname{Ar} \tanh m - m. \quad (6.13)$$

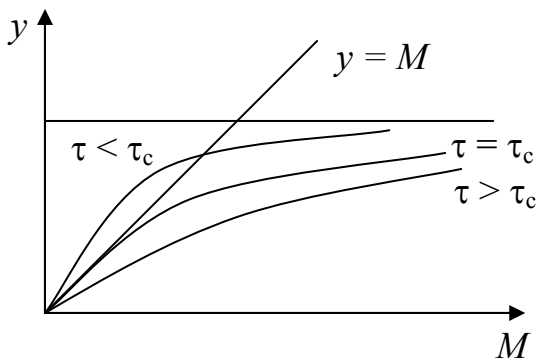


Рис. 6.9

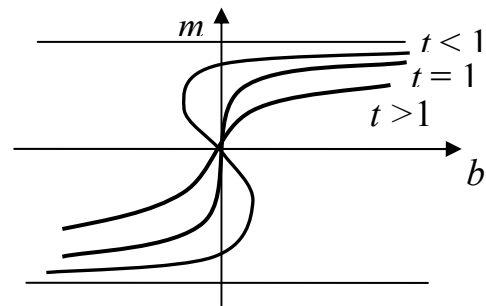


Рис. 6.10

На рис. 6.10 приведены три изотермы ферромагнетика. Спонтанная намагниченность как функция температуры представлена на рис. 6.11. В окрестности точки перехода ($\theta = 1 - t \ll 1$) она мала, и,

воспользовавшись разложением $\text{Artanh } x = x + (x^3/3) + \dots$, находим ряд критических зависимостей:

$$m(b=0) = \sqrt{3} \theta^{1/2}; b(\theta=0) = m^3/3, \\ \chi_t = (\partial m / \partial b)_t (b=0) = (-\theta)^{-1} \text{ при } t > 1 \text{ и } \chi_t = \theta^{-1/2} \text{ при } t < 1, \quad (6.14)$$

то есть восприимчивость χ в точке перехода расходится. Эти зависимости существенно отличаются от экспериментальных результатов, но вполне укладываются в рамки теории Ландау.

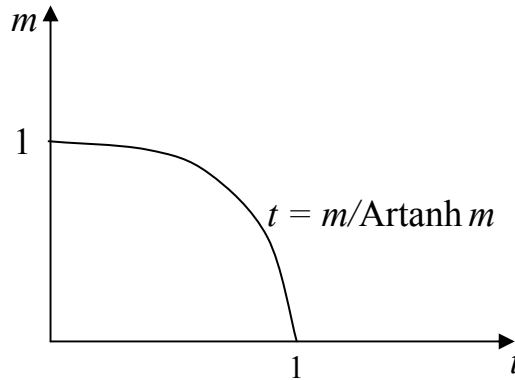


Рис. 6.11

6.9. Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Общей чертой большинства фазовых переходов является некоторое упорядочение системы в низкотемпературной фазе, понижение ее симметрии. Так, возникновение спонтанной намагниченности в ферромагнитной фазе связано с упорядоченным расположением спинов; направление намагниченности выделяет в пространстве ось, и сферическая симметрия изотропного парамагнетика нарушается. Порядок характеризуется некоторым параметром η (возможны многокомпонентные параметры, но для простоты ограничимся ситуацией с одним параметром порядка); в ферромагнетике в качестве такого параметра может служить намагниченность m . Величина параметра η фиксируется условием минимальности термодинамического потенциала Гиббса при заданных давлении и температуре. В окрестности температуры перехода τ_c параметр η мал, и в теории Ландау предполагается, что возможно разложение потенциала в ряд по η :

$$G(p, \tau, \eta) = G_0(p, \tau) + \alpha \eta + A \eta^2 + B \eta^3 + C \eta^4 + \dots \quad (6.15)$$

Допустим, что $G(\eta)$ четная функция, и ограничимся в (6.15) членами четной степени по η . Коэффициенты разложения являются функциями p, τ , причем предполагается, что это достаточно гладкие функции в окрестности точки перехода.

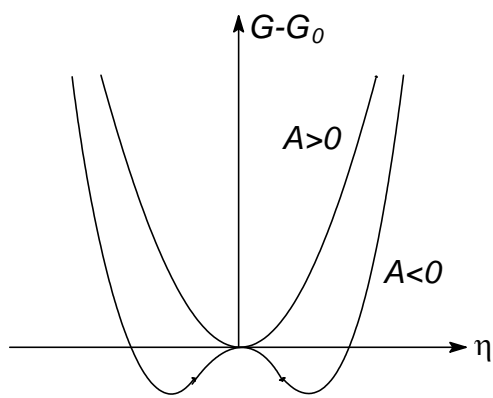


Рис. 6.12

Потенциал при $\tau \geq \tau_c$ должен обладать минимумом в $\eta = 0$, тогда как при $\tau < \tau_c$ должны быть минимумы в точках $\eta \neq 0$. На рис. 6.12 изображен вид кривой $A\eta^2 + C\eta^4$ ($C > 0$, в противном случае нужно рассматривать следующие члены разложения, существенные при больших значениях η , см. задачу 6.2). Как видно, коэффициент A должен обращаться в нуль при $\tau = \tau_c$, так что его

можно представить в виде $A = a(\tau - \tau_c)$, $a > 0$. Что касается коэффициента C , то его в окрестности τ_c можно положить просто постоянной $C(\tau_c)$. Условие $\partial G / \partial \eta = 0$ приводит к следующим экстремумам:

$$\eta_p = 0; \quad \eta_p^2 = (a/2C)(\tau_c - \tau).$$

Таким образом, параметр порядка вблизи точки τ_c , $\eta \sim (\tau_c - \tau)^{1/2}$, термодинамический потенциал и его первые производные в точке перехода непрерывны:

$$G = \begin{cases} G_0, & \tau > \tau_c \\ G_0 - \frac{a^2}{4C}(\tau_c - \tau)^2, & \tau < \tau_c \end{cases}, \quad \sigma = \begin{cases} -\partial G_0 / \partial \tau, & \tau > \tau_c \\ -\frac{\partial G_0}{\partial \tau} + \frac{a^2}{2C}(\tau - \tau_c), & \tau < \tau_c \end{cases},$$

а теплоемкость испытывает скачок:

$$C_p = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \begin{cases} C_{p0}, & \tau > \tau_c \\ C_{p0} + \frac{a^2}{2C}\tau, & \tau < \tau_c \end{cases}. \quad (6.16)$$

Введем обобщенное внешнее поле, связанное с параметром η , так что дополнительная энергия системы при наличии этого поля равна $(-\eta h)$. Термодинамический потенциал системы принимает вид

$$G = G_0 + a(\tau - \tau_c)\eta^2 + C\eta^4 - \eta h,$$

возможной зависимостью $a(h)$, $C(h)$ пренебрегаем, то есть это те же константы (точнее, функции от давления), что и без поля. Из условия минимума G по η находим уравнение состояния

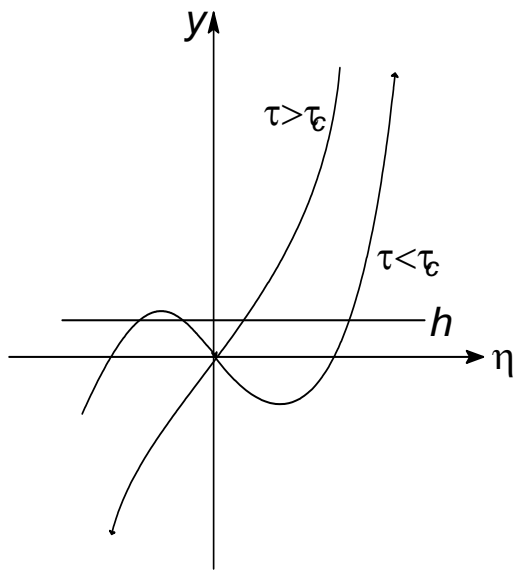


Рис. 6.13

$$h = 2a(\tau - \tau_c)\eta + 4C\eta^3,$$

сходное с уравнением состояния ферромагнетика вблизи точки перехода. На рис. 6.13 изображена функция $y = 2A\eta + 4C\eta^3$; как видно, при $h \neq 0$ равновесное значение η отлично от нуля при любых температурах, то есть фазовый переход при наличии поля отсутствует. При $\tau < \tau_c$ существует интервал внешних полей («слабые» поля, $-h_0 < h < h_0$, см. рис.), в котором имеются три корня уравнения

состояния. В этом интервале параметр порядка в первом приближении определяется «молекулярным полем».

Восприимчивость системы равна (закон Кюри):

$$\chi = \frac{\partial \eta_{equil}}{\partial h}(h = 0) = \begin{cases} [2a(\tau - \tau_c)]^{-1}, & \tau > \tau_c \\ [4a(\tau_c - \tau)]^{-1}, & \tau < \tau_c \end{cases}. \quad (6.17)$$

Поведение термодинамических величин вблизи точки перехода принято характеризовать так называемыми *критическими индексами* α , β , γ и др.:

$$\eta(\theta, h = 0) \propto \theta^\beta, C \propto |\theta|^{-\alpha}, \chi \propto |\theta|^{-\gamma}, h(\theta = 0) \propto \eta^\delta. \quad (6.18)$$

В рамках теории Ландау (результаты которой, как видно из сопоставления с теорией Вейсса ферромагнетизма, сходны с теорией самосогласованного поля) получаем

$$\beta = 1/2, \alpha = 0, \gamma = 1, \delta = 3.$$

Такие же индексы описывают критическое поведение газа Ван-дер-Ваальса (задача 6.5).

6.9.1. О флуктуационной теории фазовых переходов

Феноменологическая теория Ландау фазовых переходов второго рода обладает большой степенью общности и допускает распространение ее на фазовые переходы первого рода с малыми теплотами переходов и скачками удельных объемов. Математически это обобщение выражается в том, что в разложении термодинамического потенциала (6.15) либо сохраняется кубическое по параметру порядка слагаемое, либо член четвертого порядка становится отрицательным и рассматриваются более высокие степени в разложении (« η^6 -модель», задача 6.2), либо используется многокомпонентный параметр порядка.

Большинство экспериментальных исследований критических индексов находится в противоречии с выводами теории Ландау. Точное вычисление статсуммы для двумерной модели Изинга, проведенное Онзагером, вычислительные эксперименты с другими микроскопическими моделями также привели к результатам, сильно расходящимся с этой теорией. Так, в модели Изинга (квадратная решетка):

$$\beta = 1/8, \quad \nu = 1, \quad \alpha = 0 \quad (C \sim \ln |t|), \quad \gamma = 7/4, \quad \delta \cong 15.$$

Это расхождение связывается с недостаточно полным учетом флуктуаций параметра порядка (и связанных с ним величин). Предполагается, что теория Ландау справедлива при температурах, не слишком близких к критической, когда флуктуации не очень большие. В общем случае параметр порядка представляет собой флуктуирующее макроскопическое поле $\eta(\mathbf{r})$, не обязательно однокомпонентное. Важную роль играет корреляционная функция $K(r) = \langle \eta(\mathbf{r})\eta(0) \rangle$; считается, что при $\tau > \tau_c$ она убывает экспоненциально с ростом r :

$$K(r) \propto e^{-r/r_0}, \quad r_0 \propto |\theta|^{-\nu}, \quad (6.19)$$

а при $\tau < \tau_c$,

$$K(r) \propto r^{2-d-\eta}. \quad (6.20)$$

Здесь d — размерность пространства, r_0 — радиус корреляции, неограниченно возрастающий с приближением к критической точке. Соотношения (6.19), (6.20) определяют два новых критических индекса ν и η (*индекс Фишера*, не путать с параметром порядка). В теории Ландау $\nu = 1/2$ и $\eta = 0$.

Не зависящая от деталей взаимодействия между частицами картина нарастания флуктуаций вблизи точки перехода нашла свое отражение в *гипотезе подобия* критических флуктуаций. На основе ее были разработаны методы вычисления критических коэффициентов; наиболее известным из них является *метод ренормгруппы*. Гипотеза подобия позволяет установить универсальные *соотношения подобия*, связывающие критические индексы, например

$$\beta\delta = \beta + \gamma, \quad d - 2 + \eta = 2\beta/\nu, \quad d\nu + \alpha = 2, \quad \gamma = (2 - \eta)\nu \text{ и т.п.} \quad (6.21)$$

Детали флуктуационной теории фазовых переходов, критерии применимости теории Ландау см. в книге Паташинского и Покровского (1982) (см. также Балеску, 1978). О выборе параметров порядка для описания многочисленных фазовых переходов в кристаллах, несоизмеримых фазах, классификации доменов см. в книге Изюмова и Сыромятникова (1984).

6.10. Условия химического равновесия

Уравнение химической реакции можно представить в виде $\sum_i \nu_i A_i = 0$, где A_i – химические символы компонент, ν_i – целые числа; например $2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$. Условие равновесия системы при заданных p и τ – минимум термодинамического потенциала:

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots = 0.$$

Изменение числа частиц dN_1 связано с (dN_1/ν_1) актами реакции, в которых число частиц i -й компоненты изменится на $dN_i = \nu_i(dN_1/\nu_1)$. Отсюда следует *условие химического равновесия*:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (6.22)$$

Если в системе протекает несколько независимых реакций, то в качестве условий равновесия выступает соответствующее число таких уравнений.

6.11. Закон действующих масс

Если реакция протекает в газовой смеси, которую можно рассматривать как идеальный газ, то

$$\mu_i = \tau \ln c_i + \mu_i^{(0)} = \tau \ln p_i + \chi_i(\tau), \quad (6.23)$$

где $c_i = N_i/V = p_i/\tau$ – концентрация i -й компоненты, p_i – парциальное давление, $\mu_i^{(0)}$ – стандартный химпотенциал:

$$\mu_i^{(0)} = \tau \ln[V_Q^{(i)}/Z_{int}^{(i)}], \quad \chi_i(\tau) = \mu_i^{(0)} - \tau \ln \tau.$$

Подставляя (6.23) в условия химического равновесия, получим закон действующих масс:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(\tau) \equiv \exp\left(-\frac{1}{\tau} \sum \mu_i^{(0)} \nu_i\right), \quad \text{или} \quad \prod p_i^{\nu_i} = K_p(\tau), \quad (6.24)$$

где K_c , K_p – константы химического равновесия. Например, для равновесия атомарного и молекулярного водорода: $2\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2$,

$$c_{\text{H}}^2 c_{\text{H}_2}^{-1} = K_c(\tau); \quad c_{\text{H}} = \sqrt{K_c(\tau)} \sqrt{c_{\text{H}_2}}.$$

6.12. Термическая ионизация водорода

Ионизацию можно представить как реакцию $\text{H} = \text{H}^+ + e$, причем в нейтральном газе $c_{\text{H}^+} = c_e$. Кроме того,

$$\mu_e^{(0)} = \frac{3}{2} \tau \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m\tau} (-\tau \ln 2), \quad \mu_{\text{H}^+}^{(0)} = \frac{3}{2} \tau \ln \frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} (-\tau \ln 2),$$

$$\mu_{\text{H}}^{(0)} = \frac{3}{2} \tau \ln \frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} - \varepsilon_0 (-2\tau \ln 2),$$

где m – масса электрона, M – протона, ε_0 – энергия ионизации в основном состоянии атома водорода (энергия связи), в скобках – вклад спинов. Закон действующих масс дает:

$$c_e^2 = \frac{c_{\text{H}}}{V_Q^e} \exp(-\varepsilon_0/\tau).$$

Введем степень ионизации $\alpha = N_{\text{H}^+} / (N_{\text{H}^+} + N_{\text{H}})$; после ряда выкладок (с учетом уравнения состояния $pV = (N_{\text{H}} + 2N_e)\tau$) находим:

$$\alpha = \left(1 + \frac{pV_Q^e}{\tau} \exp \frac{\varepsilon_0}{\tau}\right)^{-1/2}.$$

При низких температурах $\alpha \sim \exp(-\varepsilon_0/2\tau)$, то есть доля ионизованных атомов определяется необычным фактором, отличным от фактора Больцмана. Атомы «легче» ионизируются, чем термически возбуждаются (энергия возбуждения близка к ε_0).

Другие возможные приложения – адсорбция атомов газа на поверхности сосуда: реакция – свободный узел + атом \leftrightarrow занятый узел.

6.13. Примечания и дополнения

Метод Брэгга – Вильямса

В статистической механике существует небольшое количество точно решаемых моделей систем взаимодействующих частиц. Под точным решением подразумевается строгое вычисление статсуммы, что дает возможность рассчитать функции состояния и исследовать критическое поведение системы. К точно решаемым относятся модели Изинга одно- и двумерных ферромагнетиков и различные их модификации, например решеточная модель газа с взаимодействием между ближайшими соседями (задача 6.7). Большинство реалистичных моделей исследуется приближенными методами, некоторые из них рассматривались в этой и предыдущей главах. Степень достоверности приближенных методов можно оценить, применяя их к точно решаемым моделям и сравнивая результаты с точными решениями.

К наиболее часто используемому приближению среднего поля примыкает метод Брэгга – Вильямса (1934 г.), в простейшем варианте которого учитывается взаимодействие лишь соседних частиц – «спинов» (обычно $S = \frac{1}{2}$), если речь идет о магнетиках. Магнитный момент системы M выступает как параметр, обуславливающий различие между числом спинов, ориентированных вдоль и против определенного направления (поля, при его наличии). В предположении, что спины занимают узлы решетки независимо друг от друга, рассчитывается свободная энергия как функция M . Величина же M затем находится из условия минимума свободной энергии по отношению к этому параметру. Для более подробного ознакомления с методом Брэгга – Вильямса предлагается решить задачи 6.8, 6.9.

Слабые растворы

Важными примерами многокомпонентных систем являются *растворы* – смеси, в которых количество одного из веществ (растворителя) является преобладающим. Раствор слабый, если число молекул растворенного вещества намного меньше числа молекул растворителя ($n \ll N$). Взаимодействием молекул растворенного вещества при этом можно пренебречь, и химический потенциал растворенного вещества напоминает химический потенциал идеального газа:

$$\mu = \tau \ln c + \psi(p, \tau), \quad (6.25)$$

где $c = n/N$ – концентрация раствора, а ψ – некоторая функция температуры и давления, которая определяется взаимодействием молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

Подробно этот раздел термодинамики освещен в книгах Эткинса (1980), Ландау и Лифшица (1976).

Контрольные вопросы

1. Укажите условия равновесия двух фаз для двухкомпонентной системы.
2. Каков примерный вид изобар в плоскости $V - \tau$ для систем, изотермы которых изображены на рис. 6.1?
3. Что такое тройная точка? фазовые диаграммы?
4. Изобразите изотермы газа Ван-дер-Ваальса в плоскости $p - V$.
5. Как возникают зародыши новой фазы при фазовых превращениях?
6. Что такое молекулярное поле в магнитных веществах?
7. Приведите примеры параметров порядка при фазовых переходах второго рода.
8. Напишите условие химического равновесия для реакции горения водорода.

Задачи

6.1. Найти температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым телом (пар рассматривать как идеальный газ, теплоемкости газа и твердого тела постоянные). Энергия связи молекул в твердом теле равна ε_0 .

6.2. Найти температуру фазового перехода и области существования метастабильных состояний системы с термодинамическим потенциалом

$$G = G_0 + \frac{1}{2}a(\tau - \tau_0)\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + \frac{1}{6}c\eta^6, \text{ где } a > 0, b < 0, c > 0.$$

6.3. Рассмотреть в рамках теории Ландау фазовый переход в системе с двухкомпонентным параметром порядка $\eta(\eta_1\eta_2)$; термодинамический потенциал системы имеет следующий вид:

$$G(\eta) = G_0 + \frac{a}{2}(\tau - \tau_c)(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{1}{4}b(\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 + c\eta_1^2\eta_2^2; b > c > 0.$$

6.4. На изотерме газа Ван-дер-Ваальса при температуре ниже критической найти точку, соответствующую давлению, при котором происходит фазовый переход («правило площадей Максвелла»).

6.5. Найти критические показатели для газа Ван-дер-Ваальса.

6.6. Найти теплоту перехода для газа Ван-дер-Ваальса

а) в окрестности критической точки, б) при $\tau \ll \tau_c$.

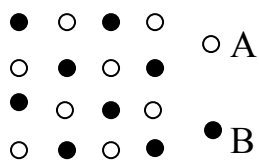
6.7. (Решеточный газ.) В каждом узле i решетки с общим числом узлов N_0 («объем» решетки) содержится либо 0 ($s_i = 0$), либо 1 ($s_i = 1$) атом. Энергия взаимодействия атомов равна $E(s) = -4\varepsilon \sum_{(ij)} s_i s_j$,

суммирование по парам соседних узлов. Написать большую статсумму системы, Введя новые переменные $\sigma_i = 2s_i - 1$, убедиться, что модель решеточного газа эквивалентна модели Изинга с внешним полем.

6.8. Найти свободную энергию и уравнение состояния системы взаимодействующих магнитных частиц ($S = 1/2$) в приближении Брэгга – Вильямса.

6.9. В полностью упорядоченном бинарном сплаве типа АВ атомы А и В занимают узлы двух одинаковых подрешеток кристалла (см. рисунок-схему). При высоких температурах сплав полностью разупорядочен: атомы каждого сорта с одинаковой вероятностью занимают любые узлы всей решетки. Учитывая лишь взаимодействие

ближайших атомов (энергия взаимодействия равна $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$ для пар АА, ВВ, АВ, соответственно; предполагается, что $\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB} > 0$), методом Брэгга – Вильямса найти свободную энергию и температуру упорядочения сплава.



6.10. Найти константу равновесия для диссоциации двухатомного газа при высоких температурах. Молекулы газа состоят из одинаковых атомов и в нормальном состоянии не имеют спина и орбитального момента.

6.11. Определить зависимость концентрации атомов водорода Н, растворенных в металле, от давления газа Н₂ над металлом.

7. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ И ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

7.1. Мера флуктуаций

Флуктуации полностью определяются распределением их вероятностей. Наиболее употребительные характеристики их – средний квадрат флуктуации (*дисперсия*),

$$\langle \Delta L^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2, \quad (7.1)$$

и (при $\langle L \rangle \neq 0$) *относительная флуктуация*,

$$\delta L = \langle \Delta L^2 \rangle^{1/2} / \langle L \rangle.$$

Флуктуации существенно определяются ансамблем; так, полная энергия и число частиц системы в микроканоническом ансамбле не флуктуируют, тогда как средние квадраты флуктуаций энергии в каноническом ансамбле и числа частиц в большом каноническом ансамбле равны (ср. раздел 2):

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \tau^2 (\partial E / \partial \tau)_V = \tau^2 C_V; \quad \langle \Delta N^2 \rangle = \tau \partial \langle N \rangle / \partial \mu. \quad (7.2)$$

7.2 Формула Эйнштейна для вероятности флуктуаций

Равновесное состояние системы – пребывание ее в равновесной, наиболее вероятной конфигурации, на которую приходится подавляющее число допустимых микросостояний. Число допустимых состояний замкнутой системы с распределением (конфигурацией) энергии между двумя подсистемами $E_1, E_2 = E - E_1$:

$$g_1 g_2 = \exp[\sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2)] = \exp \sigma(E_1).$$

Вероятность такой конфигурации (флуктуации энергии для подсистем)

$$p(E_1) \sim \exp \sigma(E_1) \text{ или } p(E_1) \sim \exp \Delta \sigma(E_1), \quad \Delta \sigma(E_1) = \sigma(E_1) - \sigma.$$

В общем случае нескольких параметров, определяющих отклонение от равновесного состояния:

$$p(x_1, x_2, \dots, x_n) \sim \exp[\sigma(x_1, x_2, \dots, x_n)]. \quad (7.3)$$

Удобно выбирать параметры так, что $\langle x_i \rangle = 0$.

7.3. Гауссово распределение вероятности малых флуктуаций

Пусть x непрерывная переменная; разложим $\Delta\sigma(x)$ в ряд и, полагая x малой величиной, ограничимся членом второго порядка (слагаемое первого порядка обращается в нуль вследствие того, что $\sigma(x)$ достигает максимума при $x = 0$): $\Delta\sigma(x) = -\beta x^2/2$, $\beta = -(\partial^2\sigma/\partial x^2)_{x=0}$. Вероятность флуктуации величины x в пределах $x \div x + dx$ после небольших преобразований запишется в виде:

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} e^{-x^2 / 2\langle x^2 \rangle} dx. \quad (7.4)$$

Для случая нескольких параметров

$$w(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = \sqrt{\frac{\beta}{(2\pi)^n}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k\right] dx_1 \dots dx_n, \quad (7.5)$$

где $\beta_{ik} = -(\partial^2\sigma/\partial x_i \partial x_k)_{x=0}$, $\sum \beta_{ik} x_i x_k$ – положительно-определенная квадратичная форма, а β – определитель матрицы β_{ik} , в чем можно убедиться, переходя к новым переменным, диагонализующим указанную форму.

Введем обобщенные «силы» X_i – величины, термодинамически сопряженные параметрам x_i :

$$X_i \equiv -\frac{\partial\sigma}{\partial x_i} = \sum_k \beta_{ik} x_k. \quad (7.6)$$

Далее,

$$\langle x_i X_l \rangle = A \int x_i X_l \exp\left(-\frac{1}{2} \sum \beta_{ik} x_i x_k\right) dx_1 \dots dx_n = -A \int x_i \frac{\partial}{\partial x_l} \exp(\Delta\sigma) dx_1 \dots dx_n.$$

Взяв по частям интеграл по x_l , находим:

$$\langle x_i X_l \rangle = \left\langle \frac{\partial x_i}{\partial x_l} \right\rangle = \delta_{il}. \quad (7.7)$$

Исходя из этого соотношения, получаем следующие полезные формулы:

$$\langle x_i x_k \rangle = (\beta^{-1})_{ik}, \quad \langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \quad (7.8)$$

7.4. Флуктуации системы, помещенной в термостат

Флуктуационное состояние полной системы с энергией E_t , при энтропии ее на $\Delta\sigma_t$ меньшей равновесной, изображается точкой В на рис. 3.5. Точка С соответствует равновесному состоянию с той же

энтропией, что и в точке В. Поэтому ΔE_t – энергия, которую необходимо извне подвести к полной системе, чтобы обратимым образом перевести ее в состояние В из равновесного состояния С, так что

$$w(\Delta\sigma) \propto \exp(-\Delta\sigma_t) \approx \exp\left[-\left(\frac{\partial\sigma_t}{\partial E_t}\right)\Delta E_t\right] = \exp\left(-\frac{\Delta W_{\min}}{\tau}\right). \quad (7.9)$$

При обратимых процессах $\Delta W_e = \Delta E - \tau\Delta\sigma + p\Delta V$, где τ , p – равновесные температура и давление термостата. Выражая изменение энергии тела в термостате через $\Delta\sigma$ и ΔV , находим:

$$w \propto \exp\frac{1}{2\tau}(-\Delta\sigma\Delta\tau + \Delta V\Delta p). \quad (7.10)$$

Выбирая в качестве независимых переменных τ и V , получаем:

$$w \propto \left[-\frac{C_V}{2\tau^2}(\Delta\tau^2) + \frac{1}{2\tau}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau (\Delta V)^2 \right],$$

откуда следуют статистическая независимость τ и V ($\langle\Delta\tau\Delta V\rangle = 0$), а также, путем сравнения с (7.4), средние значения квадратов флуктуаций:

$$\langle\Delta\tau^2\rangle = \tau^2 / C_V \text{ и } \langle\Delta V^2\rangle = -\tau(\partial V / \partial p)_\tau. \quad (7.11)$$

Как видно, среднеквадратичные флуктуации параметров тела в термостате выражаются через равновесные значения термодинамических величин. Аналогично можно получить соотношения

$$\langle\Delta\sigma^2\rangle = C_p, \quad \langle\Delta p^2\rangle = -\tau(\partial p / \partial V)_\sigma. \quad (7.12)$$

В качестве примера получения дальнейших соотношений найдем средний квадрат флуктуации плотности системы с массой M :

$$\Delta\rho = M\Delta(1/V) = -\rho(\Delta V/V); \quad \langle\Delta\rho^2\rangle = \frac{\rho^2}{V^2}\langle\Delta V^2\rangle = -\rho^2 \frac{\tau}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau. \quad (7.13)$$

Обратим внимание на то, что дисперсии аддитивных величин (V , σ) пропорциональны размерам системы (числу частиц или объему), а интенсивных величин (p , τ , ρ) – обратно пропорциональны им. Относительные флуктуации всех типов параметров убывают с ростом размеров системы, что характерно для термодинамических флуктуаций.

7.5. Рассеяние света флуктуациями

Вместе с плотностью среды ρ в различных ее точках флуктуирует и показатель преломления, поэтому при прохождении света в среде возникает беспорядочное преломление всех его лучей – происходит рассеяние света. Рассмотримхождение в среде электромагнитной волны с частотой ω и амплитудой \mathbf{E}_0 . Поляризация среды и флуктуация поляризации равны, соответственно,

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad \Delta \mathbf{P} = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}, \quad \Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho.$$

Дипольный момент небольшого элемента объема δV , обусловленный флуктуацией, равен $\mathbf{p}(t) = \delta V \Delta \mathbf{P}$. Выберем δV так, чтобы удовлетворялись условия:

$$\lambda^3 \gg \delta V \gg r_0^3, \quad (7.14)$$

где λ – длина волны, а r_0 – «радиус корреляции» флуктуаций плотности. Вдали от критической точки r_0 – величина порядка радиуса действия межмолекулярных сил, и для световых волн возможно одновременное выполнение указанных условий. Они дают возможность считать поле в пределах объема δV однородным, а флуктуации плотности в соседних элементах объема δV_1 и δV_2 независимыми, что значительно упрощает дальнейшие расчеты.

Усредненная по флуктуациям интенсивность излучения диполя $\mathbf{p}(t)$ в направлении \mathbf{n} ($\angle \mathbf{n}\mathbf{p} = \theta$) на большом расстоянии r от диполя равна

$$\langle \delta I \rangle = \frac{\langle |\ddot{\mathbf{p}}|^2 \rangle \sin^2 \theta}{4\pi c^3 r^2} = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta}{(4\pi c)^3 r^2} E_0^2 (\delta V)^2 \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta}{(4\pi c)^3 r^2} E_0^2 \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \kappa_T \delta V. \quad (7.15)$$

Здесь κ_T изотермическая сжимаемость; учтено соотношение (7.13). Полная интенсивность рассеяния излучения получается сложением вкладов от отдельных объемов δV , то есть просто заменой в (7.15) δV на полный объем V среды. Для газов с большой степенью точности

$$\varepsilon - 1 = 4\pi\alpha\rho/m, \quad \rho(\partial\varepsilon/\partial\rho) = \varepsilon - 1 \approx 2(n - 1),$$

где α , m , – соответственно, поляризуемость и масса молекулы газа, а n – коэффициент преломления. Кроме того, $\kappa_T = 1/p$, где p – давление. Таким образом, для отношения интенсивности рассеянного света

(с частотой ω) к интенсивности радиации $I_0 \cong cE_0^2/4\pi$ получаем *формулу Рэлея*

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta (n-1)^2 V}{4\pi^2 c^4 r^2 N_1}, \quad (7.16)$$

где N_1 – число молекул на единицу объема газа. Рассеянный свет полностью поляризован, если поляризован падающий свет ($E_{\text{расс}}$ полностью определяется диполем $p(t)$), но этот вывод ограничен неявно принятым выше условием изотропности (сферичности) молекул газа.

Вблизи критической точки ($\kappa_T \rightarrow \infty$) возникает явление *критической опалесценции* – резкого возрастания рассеяния. В этой области нарушается условие $\lambda > r_0$ (ср. (7.14)), и необходимо учитывать корреляции флуктуаций плотности системы. Теорию критической опалесценции см., например, в книге Леонтовича (1983).

7.6. Корреляция флуктуаций во времени

Флуктуации коррелируют в пространстве и во времени. О пространственной корреляции флуктуаций параметра порядка вкратце говорилось в разделе 6.9.1, флуктуаций плотности – в предыдущем разделе. Временная корреляция флуктуаций описывается *корреляционными функциями*

$$\varphi_{ik}(\tau) = \langle x_i(t)x_k(t+\tau) \rangle. \quad (7.17)$$

Очевидно, $\varphi(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$. В простейшем случае, когда флуктуирует лишь один параметр x , *автокорреляционную функцию* обычно представляют в виде

$$\varphi(\tau) = \varphi(0)\exp(-|\tau|/t_c), \quad \varphi(0) = \langle x^2 \rangle, \quad (7.18)$$

где параметр t_c называют *временем корреляции*. В самом деле, достаточно большая флуктуация x (заметно превышающая среднеквадратичную) соответствует неравновесному состоянию и должна затухать, причем скорость затухания должна определенным образом зависеть от величины флуктуации. Поскольку флуктуации все же малы по сравнению со всем интервалом возможных изменений x , можно произвести разложение $\dot{x}(x)$ по степеням x и ограничиться линейным членом разложения: $\dot{x}(x) = -\lambda x$. Отсюда вытекает: $x(t+\tau) = x(t)\exp(-\lambda\tau)$, и, учитывая еще соотношение $\varphi(-\tau) = \varphi(\tau)$,

получаем ур. (7.18), где $t_c = \lambda^{-1}$. Фурье-образ автокорреляционной функции – *спектральная функция* – имеет в этом случае вид:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = \varphi(0) \frac{t_c}{\pi(1 + \omega^2 t_c^2)}. \quad (7.19)$$

С точки зрения теории вероятностей, флуктуация физической величины является случайной функцией времени, для равновесных систем – стационарной случайной функцией, так что средняя флуктуация не зависит от времени, а корреляционные функции зависят лишь от разности времен коррелирующих величин. Фурье-образ случайной функции времени,

$$x_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt, \quad x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} d\omega,$$

также является случайной функцией. Фурье-компоненты случайной величины $x(t)$ и фурье-образ автокорреляционной функции $\varphi(\tau)$ связаны соотношением

$$\langle x_\omega x_{\omega'}^* \rangle = g(\omega) \delta(\omega - \omega') \quad (7.20)$$

(теорема Винера – Хинчина).

7.7. Принцип симметрии кинетических коэффициентов (соотношения Онзагера)

Пусть теперь флуктуируют несколько термодинамических параметров x_1, \dots, x_n ; скорость «сглаженного» приближения к равновесию, $\dot{x}_i(x_1, \dots, x_n)$, в первом приближении снова представим в виде

$$\dot{x}_i = - \sum_k \lambda_{ik} x_k,$$

где λ_{ik} – постоянные величины. Выражая параметры x_i через обобщенные силы, $x_i = \sum (\beta^{-1})_{ik} X_k$, и подставляя в предыдущее равенство, получим линейные связи

$$\dot{x}_i = - \sum_k \gamma_{ik} X_k. \quad (7.21)$$

Величины γ_{ik} называются *кинетическими коэффициентами*; согласно Онзагеру, матрица γ симметрична (соотношения Онзагера):

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \quad (7.22)$$

Доказательство основано на соотношениях

$$\langle x_i(t)x_k(t+\tau) \rangle = \langle x_i(t)x_k(t-\tau) \rangle = \langle x_i(t+\tau)x_k(t) \rangle, \quad (7.23)$$

вытекающих из инвариантности уравнений движения механики относительно обращения времени и последующего сдвига обоих аргументов корреляционной функции по времени на τ . Из этого соотношения после дифференцирования по τ получим:

$$\langle x_i \dot{x}_k \rangle = \langle \dot{x}_i x_k \rangle, \text{ или } \langle \sum x_i \gamma_{ikl} X_l \rangle = \langle \sum \gamma_{il} X_i x_k \rangle. \quad (7.24)$$

Учитывая (7.7), получим соотношения Онзагера.

Выше молчаливо предполагалось, что параметры x_i , x_k оба не меняют знак при обращении времени (параметры типа координат). Очевидно, результат будет тем же, если оба параметра меняют знак (параметры типа скоростей). Если же один из параметров меняет знак при обращении времени, а другой нет, то соответствующий коэффициент антисимметричен: $\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}$. При наличии внешнего магнитного поля или вращения системы уравнения движения инвариантны относительно обращения времени, если одновременно изменить знак поля (направления вращения), так что соотношения Онзагера выглядят следующим образом:

$$\gamma_{ik}(\mathbf{B}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{B}). \quad (7.25)$$

7.8. Элементы термодинамики необратимых процессов

Типичным примером необратимых процессов является переход системы из неравновесного состояния в равновесное. В термодинамике рассматриваются слабо неравновесные (квазиравновесные) состояния, характеризующиеся сравнительно небольшим числом параметров, меняющихся со временем в процессе установления равновесия. Так, при неравновесном распределении энергии замкнутой системы между двумя ее частями возникает поток энергии (тепла) от одной части к другой. Феноменологические законы устанавливают пропорциональность потоков (J_i) соответствующим обобщенным силам (X_i), выступающим как причина указанных потоков; они записываются в форме

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (7.26)$$

где L_{ik} – феноменологические коэффициенты, которые в принципе могут быть рассчитаны методами статистической физики. Примерами таких законов служат закон Фурье о пропорциональности теплового

потока градиенту температуры ($J_Q = -k \frac{d\tau}{dx}$, k – коэффициент теплопроводности), закон Фика о пропорциональности потока частиц градиенту концентрации ($J_n = -D \frac{dn}{dx}$, D – коэффициент диффузии), закон Ома и т.п. Возможны перекрестные явления, связанные с наложением различных потоков, типа термоэлектричества (электрический ток, пропорциональный градиенту температуры), термодиффузии и т.п.

Основой термодинамики необратимых процессов служит теория Онзагера, базирующаяся на гипотезе о затухании флуктуаций, согласно которой затухание флуктуаций в среднем происходит в соответствии с макроскопическими законами (7.26). Макроскопически одинаковые неравновесные (квазиравновесные) состояния системы, естественно, одинаково меняются со временем, независимо от способа получения состояния – в результате внешних манипуляций или спонтанных флуктуаций. Таким образом, при исследовании необратимых процессов мы можем воспользоваться приведенными в предыдущем параграфе результатами. Так, *теорема Онзагера* утверждает, что при определенном выборе потоков и сил в соотношениях (7.26) матрица феноменологических коэффициентов L_{ik} симметрична, $L_{ik} = L_{ki}$. Представим потоки физических величин в виде $\dot{x}_i = J_i$, где параметры x_i характеризуют неравновесное состояние. Тогда соответствующие обобщенные силы равны $X_i = -\partial\sigma(x_1, \dots, x_n)/\partial x_i$, а феноменологические коэффициенты L_{ik} при таком выборе потоков и сил совпадают с кинетическими коэффициентами предыдущего раздела.

Энтропия замкнутой системы в неравновесном процессе возрастает. *Производство энтропии* равно

$$\dot{\sigma} = -\sum_{ik} \beta_{ik} \dot{x}_i x_k = -\sum_i J_i X_i. \quad (7.27)$$

Это соотношение также можно использовать для выбора сил и потоков.

7.9. Термомеханический эффект

В качестве примера рассмотрим однокомпонентную систему с возможным переносом энергии и вещества между двумя, для простоты одинаковыми, частями (на рис. 7.1 – два резервуара, соединенные капилляром или пористой перегородкой). В равновесии энергия и

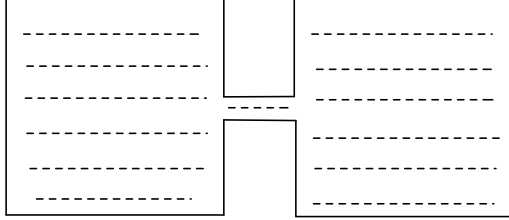


Рис. 7.1

число частиц в каждой половине равны E и N , соответственно, энтропия – σ_0 ; отклонение от равновесия будем описывать величинами ΔE и ΔN для одной из частей (в замкнутой системе для второй части соответствующие отклонения равны $-\Delta E$ и $-\Delta N$). Тогда

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2}(\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma_0}{\partial E^2} \right)_N \Delta E^2 + \frac{\partial^2 \sigma_0}{\partial E \partial N} \Delta E \Delta N + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma_0}{\partial N^2} \right)_E \Delta N^2.$$

Потоки $J_E = \dot{\Delta E}$ и $J_N = \dot{\Delta N}$, соответствующие силы $X_E = -\partial\sigma/\partial\Delta E = -\Delta(1/\tau)$, $X_N = \Delta(\mu/\tau)$, уравнения состояния:

$$J_E = \gamma_{11}\Delta(1/\tau) + \gamma_{12}\Delta(-\mu/\tau) = (-\gamma_{11} + \mu\gamma_{12})\Delta\tau/\tau^2 - \gamma_{12}\Delta\mu/\tau,$$

$$J_N = \gamma_{21}\Delta(1/\tau) + \gamma_{22}\Delta(-\mu/\tau) = (-\gamma_{21} + \mu\gamma_{22})\Delta\tau/\tau^2 - \gamma_{22}\Delta\mu/\tau.$$

Согласно теореме Онзагера $\gamma_{12} = \gamma_{21}$; как видно, выбор в качестве сил градиента температуры и градиента химического потенциала не является подходящим, так как в этом случае $L_{12} = -\gamma_{12}/\tau$, $L_{21} = (\mu\gamma_{22} - \gamma_{21})/\tau^2$, и теорема Онзагера не выполняется. Отметим, что прием замыкания системы необходим лишь для выявления «правильных» сил и потоков.

Преобразуем уравнения состояния, учитывая, что $d\mu = vdp - \sigma'd\tau$, где v и σ' – удельные (на одну молекулу) объем и энтропия, а $\mu + \tau\sigma' = h$ – удельная энтальпия. Тогда

$$\begin{aligned} J_E &= (-\gamma_{11} + h\gamma_{12})\Delta\tau/\tau^2 - \gamma_{12}v\Delta p/\tau, \\ J_N &= (-\gamma_{21} + h\gamma_{22})\Delta\tau/\tau^2 - \gamma_{22}v\Delta p/\tau. \end{aligned} \quad (7.28)$$

В изотермическом процессе $\Delta\tau = 0$, $J_E = (\gamma_{12}/\gamma_{22})J_N = u^*J_N$, то есть величина $\gamma_{12}/\gamma_{22} = u^*$ имеет физический смысл энергии, переносимой одной частицей при перемещении частиц под действием разности

давлений (*термомеханический эффект*).

Рассмотрим еще «стационарный» процесс, без переноса частиц ($J_N = 0$). В этом случае получаем так называемую *разность термомолекулярного давления*

$$\frac{\Delta p}{\Delta \tau} = \frac{h - u^*}{\nu \tau}. \quad (7.29)$$

7.10. Дополнения и примечания

Функции Грина

В статистической физике (особенно квантовой) наряду с обычными корреляционными функциями типа (7.17) часто употребляются различные функции Грина и их спектральные представления [см., например, Бонч-Бруевич и Тябликов, 1961]. Приведем определение *двухвременных запаздывающих функций Грина*:

$$G_{ik}(t) = i\theta(t)\varphi_{ik}(t) = i\theta(t)\langle x_i(t' + t)x_k(t') \rangle = i\theta(t)Sp[\hat{\rho}\hat{x}_i(t)\hat{x}_k], \quad (7.30)$$

$$G_{ik}^{(\pm)}(t) = i\theta(t)\langle [x_i(t), x_k]_{\pm} \rangle$$

где $\theta(t) = 1$ при $t > 0$ и $\theta(t) = 0$ при $t < 0$, ρ – матрица плотности (равновесная), индекс – при квадратных скобках означает коммутатор, а индекс $+$ – антикоммутатор операторов, помещенных в скобки. Спектральные представления функций Грина определяются аналогично (7.19):

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{i\omega t} dt, \quad (7.31)$$

спектральное представление корреляционной функции $\varphi_{ik}(t)$ будем обозначать $g_{ik}(\omega)$. Определение (7.31) можно распространить на всю верхнюю полуплоскость комплексной переменной ω , где $G(\omega)$ оказывается аналитической функцией без полюсов; интеграл от нее (а также от функции $G(\omega)/(\omega - \omega_0)$, ω_0 – вещественное) по любому замкнутому контуру в верхней полуплоскости обращается в нуль (*теорема Коши*). Поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega + i\varepsilon} = 0, \quad G(\omega) = \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (7.32)$$

Здесь мы воспользовались соотношением

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - i\varepsilon} = \zeta(\omega) = \frac{P}{\omega} + i\pi\delta(\omega), \quad (7.33)$$

где P – символ главного значения интеграла. Разделяя вещественную и мнимую части во втором соотношении (7.32), получаем *дисперсионные соотношения*:

$$\operatorname{Re} G(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad \operatorname{Im} G(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (7.34)$$

В определении *опережающих функций Грина* множитель $i\theta(t)$ в (7.30) заменяется на $-i\theta(-t)$. Имеет место следующее соотношение для спектральных функций:

$$G_{ik}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g_{ik}(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \quad (\varepsilon \rightarrow 0), \quad (7.35)$$

которое можно проверить прямым вычислением фурье-образа обеих частей равенства. В опережающей функции Грина $-i\varepsilon$ заменяется на $+i\varepsilon$, и, с учетом соотношения (7.33), получаем

$$ig_{ik}(\omega) = G_{ik}^{ret}(\omega) - G_{ik}^{adv}(\omega). \quad (7.36)$$

Связи (7.35) и (7.36) имеют место и между величинами $G_{ik}^{(\pm)}(\omega)$ и $g_{ik}^{(\pm)}(\omega)$.

Раскрывая выражение $\varphi_{ik}(t)$ (см. (7.30)) в энергетическом представлении, получим:

$$\varphi_{ik}(t) = \sum_{mn} p_m \langle m | x_i | n \rangle \langle n | x_k | m \rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad (7.37)$$

и, соответственно,

$$g_{ik}(\omega) = \sum_{mn} p_m \langle m | x_i | n \rangle \langle n | x_k | m \rangle \delta(\omega + \omega_{mn}) = g_{ki}(-\omega) e^{\hbar\omega/\tau}. \quad (7.38)$$

Отсюда вытекают соотношения

$$g_{ik}^{(\pm)}(\omega) = (1 \pm e^{-\hbar\omega/\tau}) g_{ik}(\omega), \quad g_{ik}^{(-)}(\omega) = \tanh \frac{\hbar\omega}{2\tau} g_{ik}^{(+)}(\omega) \quad \text{и т.п.} \quad (7.39)$$

В случае $\hat{x}_k = \hat{x}_i^+$ спектральная функция $g_{ik}(\omega) \equiv g_i(\omega)$ вещественна (и положительна), и, учитывая (7.33), (7.35), получаем соотношения

$$g_i(\omega) = 2 \operatorname{Im} G_i(\omega) = 2 \operatorname{Im} G_i^{(\pm)}(\omega) / (1 \pm e^{-\hbar\omega/\tau}) \quad (7.40)$$

Линейный отклик системы на внешнее возмущение

Через запаздывающие функции Грина выражаются восприимчивости системы к внешним воздействиям. Пусть на систему

наложено переменное поле $F(t)$ (не обязательно скалярное), включаемое при $t = -\infty$, так что гамильтониан возмущения представляется в виде

$$\Delta H = -AF(t)e^{\varepsilon t}, \quad (7.41)$$

где A – оператор, относящийся к системе (если, например, F – магнитное поле, то A – намагниченность). Тогда поправка первого порядка к матрице плотности системы равна

$$\Delta \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')\right] [\Delta H, \rho_0] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')\right] dt', \quad (7.42)$$

где H_0 – невозмущенный гамильтониан, ρ_0 – равновесная матрица плотности в отсутствие возмущения. Поправка первого порядка к величине B равна

$$\Delta B(t) = Sp(\Delta \rho \cdot B) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t Sp(\rho_0 [\hat{B}(t), \hat{A}(t')]) F(t') e^{\varepsilon t'} dt' = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} \langle [B(\tau), A] \rangle F(t-\tau) d\tau. \quad (7.43)$$

Если внешнее поле гармоническое, $F(t) = F_0 e^{-i\omega t}$, то

$$\hbar \Delta B(t) = \chi_{BA}(\omega) F(t), \quad (7.44)$$

$$\chi_{BA}(\omega) = i \int_0^{\infty} \langle [B(t), A] \rangle e^{i\omega t} dt = 2\pi G_{BA}^{(-)}(\omega). \quad (7.45)$$

Величина $\chi_{BA}(\omega)$ называется *обобщенной восприимчивостью (адмиттансом)* системы. С учетом (7.35) и (7.39) можно написать соотношение

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\tanh(\hbar\omega'/2\tau) g_{BA}^{(+)}(\omega')}{\omega' - \omega - i\varepsilon}. \quad (7.46)$$

Дисперсионные соотношения (7.34), переписанные для восприимчивостей, называют также *соотношениями Крамерса-Кронига*. Их считают следствием *принципа причинности*, поскольку свойства восприимчивости, приводящие к дисперсионным соотношениям, связаны с равенством (7.43), согласно которому отклик системы в момент t обусловлен только значениями поля в моменты времени, предшествующие t .

Если $B = A = A^+$, то $g_{AA}^{(-)}(\omega) = g_{AA}^{(-)}(-\omega)$, и $\chi_{AA}(\omega) = \chi_{AA}^*(-\omega)$. Отметим, что мнимая часть χ'' комплексной восприимчивости

$\chi_{AA}(\omega) = \chi_{AA}'(\omega) + i\chi_{AA}''(\omega)$ определяет поглощение энергии переменного поля системой (диссипацию). Пусть $F(t) = \text{Re}F_0 e^{-i\omega t}$. Тогда

$$\Delta A(t) = \frac{1}{2\hbar} \{ \chi_{AA}(\omega) F_0 e^{-i\omega t} + \chi_{AA}(-\omega) F_0^* e^{i\omega t} \}.$$

Скорость изменения энергии системы $\partial E / \partial t = \langle \partial H / \partial t \rangle = -\langle A \rangle \partial F / \partial t$, и после усреднения по периоду:

$$Q = \overline{\partial E / \partial t} = \frac{\omega}{2\hbar} \chi_{AA}''(\omega) |F_0|^2. \quad (7.47)$$

Соотношение (7.40), которое можно написать в виде

$$\chi_{AA}''(\omega) = \pi g_{AA}^{(-)}(\omega) = \pi \tanh \frac{\hbar\omega}{2\tau} g_{AA}^{(+)}(\omega), \quad (7.48)$$

связывает диссипацию энергии со спектральной плотностью корреляционной функции флуктуаций и представляет собой один из вариантов *флуктуационно-диссипационной теоремы*. Подробно эта теорема обсуждается в книгах де Гроота и Мазура (1964), Кайзера (1990).

Уравнения для функций Грина

Продифференцируем функцию $G_{BA}(t)$ по времени:

$$i\hbar \frac{\partial G}{\partial t} = -\hbar \delta(t) \langle B(t), A \rangle - i\theta(t) \langle [H, B(t)], A \rangle, \quad (7.49)$$

где H – гамильтониан системы. Второе слагаемое в правой части уравнения само является двувременной функцией Грина с более сложной структурой, для которой также можно записать уравнение типа (7.49). Расцепление получающейся цепочки и последующее решение уравнений осуществляется с помощью различных соображений, напоминающих те, что используются для частичных функций распределения, рассмотренных в разделе 5 (примеры см. в книге Бонч-Бруевича и Тябликова, 1961).

Неравновесные стационарные состояния

В стационарных состояниях параметры системы не зависят от времени. Пример неравновесного стационарного состояния рассмотрен в конце предыдущего параграфа; неравновесность в этом случае связана с граничным условием $\Delta\tau \neq 0$. Стационарные состояния с достаточно малыми градиентами параметров в системе, когда кинетические коэффициенты приближенно можно считать

постоянными, являются состояниями с минимальным производством энтропии [де Гроот и Мазур, 1964]. Изменение энтропии *открытой* (нетеплоизолированной) *системы* складывается из двух частей: $d\sigma = d\sigma_e + d\sigma_i$, где $d\sigma_e = dQ/\tau$ – поток энтропии за счет обмена теплом с термостатом, а второе слагаемое соответствует производству энтропии (7.27). В стационарных состояниях с минимальным производством энтропии $\partial\dot{\sigma}/\partial X_i = 0$. Эти состояния устойчивы относительно возмущений локальных переменных состояния при заданных граничных условиях.

В открытых системах вдали от равновесия возможно возникновение так называемых *диссипативных структур* (например, конвекция Бенара, реакция Белоусова-Жаботинского), возникновение их называют также *неравновесными фазовыми переходами* [Пригожин, 1985; Климонтович, 1982; Волькенштейн, 1986].

Контрольные вопросы

1. Напишите формулу Эйнштейна для вероятности флуктуации в замкнутой системе и поясните ее.
2. Видоизмените формулу (7.10) для двухкомпонентной системы, выразив ΔW_e через ΔE , $\Delta\sigma$, ΔN_1 и ΔN_2 .
3. Получите формулу (7.13) для флуктуации плотности, рассматривая флуктуации числа частиц в заданном объеме.
4. Что такое время корреляции?
5. Напишите спектральное представление корреляционной функции (7.17).
6. Дайте определение кинетических коэффициентов.
7. Сформулируйте теорему Онзагера.
8. В чем заключается термомеханический эффект?

Задачи

- 7.1. Найти средний квадрат флуктуации энергии (взяв в качестве независимых переменных τ и V).
- 7.2. Найти $\langle \Delta p \Delta \tau \rangle$, $\langle \Delta p \Delta V \rangle$, $\langle \Delta \sigma \Delta V \rangle$, $\langle \Delta \sigma \Delta \tau \rangle$.
- 7.3. Найти средний квадрат флуктуации энтальпии (независимые переменные p и σ).

7.4. Найти средний квадрат флуктуации числа частиц в заданном объеме; рассмотреть случай идеального газа.

7.5. Найти средние квадратичные флуктуации чисел заполнения в ферми- и бозе-газах.

7.6. Определить средний квадрат флуктуации числа электронов проводимости в металле при температурах, малых по сравнению с температурой Ферми.

7.7. Найти $\langle \Delta E \Delta N \rangle$ для системы, описываемой большим каноническим распределением.

7.8. Найти средний квадрат флуктуации скорости тела.

7.9. Найти средний квадрат флуктуации скорости электрона в полностью вырожденном электронном газе.

7.10. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения от вертикали для математического маятника.

7.11. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения точек натянутой струны. Сила натяжения струны равна F , длина струны l . Определить также среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

7.12. Вычислить среднюю квадратичную флуктуацию энергии линейного гармонического осциллятора частоты ω . Рассмотреть классический и квантовый осцилляторы.

7.13. Найти средний квадрат флуктуации энергии черного излучения в заданном интервале частот.

7.14. Рассмотреть флуктуации энергии в системе N независимых спинов $S = 1/2$ в магнитном поле \mathbf{B} (магнитный момент частицы равен $2\mu_B$). Вычислить $\langle n^2 \rangle$, где $n = N_+ - N_-$, N_+ , N_- – числа частиц с магнитным моментом, ориентированным вдоль и против поля \mathbf{B} .

7.15. Вычислить функцию корреляции и спектральную функцию для координат квантового линейного гармонического осциллятора частоты ω и массы m . Найти средний квадрат координаты и рассмотреть классический предел.

7.16. Найти потоки и обобщенные силы, связанные кинетическими коэффициентами, удовлетворяющими соотношениям взаимности Онзагера, в системе с градиентами температуры, электрического и химического потенциалов.

8. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

8.1. Кинетическое уравнение для классических систем

Теория равновесных флуктуаций позволяет получить некоторые важные соотношения термодинамики слабо-неравновесных систем. Но поведение макроскопической системы во времени в принципе полностью определяется уравнением Лиувилля или эквивалентной бесконечной цепочкой уравнений для частичных функций распределения. Поэтому более общий подход к исследованию неравновесных явлений в макроскопических системах заключается в выводе и решении уравнений для одно- и двухчастичных неравновесных функций распределения, что позволяет проследить за изменением во времени (в том числе установлением стационарных и равновесных значений) практически всех существенных параметров системы. Замкнутое уравнение для одночастичной функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ называется *кинетическим уравнением*; оно уже позволяет перейти к макроскопическим уравнениям гидродинамики. В равновесии $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ для классического газа представляет распределение Максвелла – Больцмана. Мы используем здесь стандартное обозначение f вместо ρ_1 , введенного в разделе 5; вместо импульса \mathbf{p} используем скорость \mathbf{v} , и для простоты не учитываем возможных внутренних степеней свободы частицы.

Функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ определяет плотность числа точечных частиц в точке \mathbf{r} , \mathbf{v} фазового μ -пространства. Изменение f во времени для газа невзаимодействующих частиц целиком определяется уравнением Лиувилля (перемещение фазовых точек в соответствии с уравнениями механики):

$$(\partial f / \partial t)_{\text{дрейф}} = - (\partial f / \partial r_\alpha) \cdot \dot{r}_\alpha - (\partial f / \partial v_\alpha) \dot{v}_\alpha = - \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f.$$

При учете взаимодействия число молекул со скоростью \mathbf{v} в точке \mathbf{r} может изменяться также за счет столкновения с молекулами с другой скоростью; в результате к $(\partial f / \partial t)_{\text{дрейф}}$ добавляется так называемая столкновительная часть (куда в принципе включаются и столкновения с примесями, со стенками):

$$\partial f / \partial t = - \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + (\partial f / \partial t)_{\text{столк}}. \quad (8.1)$$

Это и есть кинетическое уравнение в общей форме. Основная трудность в работе с ним – это написание и упрощение

столкновительного члена. Часто используется *приближение времени релаксации*, согласно которому

$$(\partial f / \partial t)_{\text{столк}} = -(f - f_0) / \tau_c, \quad (8.2)$$

где f_0 – равновесная функция распределения, τ_c – *время релаксации*.

Рассмотрим в качестве примера поведение электронов в постоянном внешнем поле E , направленном вдоль оси x . Плотность тока равна $j = e \int v_x f dv$. Стационарное уравнение имеет вид:

$$\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f - f_0}{\tau_c}.$$

Линеаризуем уравнение, считая поле слабым и отклонение f от f_0 малым. Тогда

$$f = f_0 - \tau_c \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right), \quad j = - \frac{\tau_c e^2 E}{m} \int v_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} dv.$$

Для газа Максвелла $\partial f_0 / \partial v_x = -f_0 m v_x / \tau$, так что $j = \sigma E$, где $\sigma = ne^2 \tau_c / m$ – проводимость, а n – плотность электронов.

Для более детального изучения влияния взаимодействия частиц выделяют два предельных случая. В разреженных газах (мал параметр r_0^3 / V_0 , где r_0 – радиус взаимодействия частиц, V_0 – средний объем на одну частицу) молекулы большую часть времени движутся свободно, изредка, в течение короткого времени столкновения, резко меняя свое состояние (скорость движения). Вследствие разреженности газа можно учитывать только бинарные столкновения; соответствующее рассмотрение приводит к *кинетическому уравнению Больцмана*. Это сложное интегро-дифференциальное уравнение, для решения которого разработан целый ряд специальных методов. В плотных средах молекула (или броуновская частица) все время находится в поле действия соседей, и это поле представляется в виде среднего самосогласованного поля плюс остаточная случайная часть, которая обуславливает малые флуктуации. В этом подходе с самого начала движение частицы рассматривается как стохастический процесс, и кинетическое уравнение сводится к *уравнению Фоккера-Планка*. Среднее поле используется и в теории бесстолкновительной плазмы – в разреженной плазме часто можно пренебречь прямыми столкновениями частиц, в то время как дальнодействующий характер взаимодействия заряженных частиц плазмы гарантирует участие большого числа ионов в создании среднего поля на отдельной частице.

8.2. Кинетическое уравнение Больцмана

Пусть в результате столкновения молекул со скоростями в интервалах \mathbf{v} , $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ и \mathbf{v}' , $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$ скорости их становятся равными $\mathbf{v}'' \div \mathbf{v}'' + d\mathbf{v}''$ и $\mathbf{v}''' \div \mathbf{v}''' + d\mathbf{v}'''$. Число таких столкновений в единице объема в единицу времени пропорционально числам сталкивающихся частиц и интервалам $d\mathbf{v}''$, $d\mathbf{v}'''$:

$$P(\mathbf{v}'', \mathbf{v}''' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') ff' d\mathbf{v} d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'' d\mathbf{v}'''.$$

Функция $P(\mathbf{v}'', \mathbf{v}''' | \mathbf{v}, \mathbf{v}')$ играет роль плотности вероятности рассматриваемого процесса. Она определяется механизмами взаимодействия сталкивающихся частиц. Сам Больцман рассматривал упругое рассеяние абсолютно твердых шаров. Полная убыль числа молекул со скоростью \mathbf{v} за счет столкновений получается после интегрирования написанного выражения по всем \mathbf{v}' , \mathbf{v}'' , \mathbf{v}''' . Учитывая возможность появления молекул со скоростями \mathbf{v} в результате других столкновений, получаем для *интеграла столкновений*:

$$(\partial f / \partial t)_{\text{столк}} = \int \{ P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \mathbf{v}'', \mathbf{v}''') f'' f''' - P(\mathbf{v}'', \mathbf{v}''' | \mathbf{v}, \mathbf{v}') ff' \} d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'' d\mathbf{v}'''. \quad (8.3)$$

Процесс столкновения частиц описывается уравнениями механики (классической или квантовой), инвариантными относительно обращения времени (надо иметь в виду оговорки, сделанные в предыдущем разделе, связанные с наличием магнитного поля). Поэтому имеет место *принцип детального равновесия*

$$P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \mathbf{v}'', \mathbf{v}''') = P(\mathbf{v}'', \mathbf{v}''' | \mathbf{v}, \mathbf{v}'), \quad (8.4)$$

так что уравнение Больцмана со столкновительным членом (интегралом столкновений) имеет вид:

$$\partial f / \partial t + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \int P(\mathbf{v}, \mathbf{v}' | \mathbf{v}'', \mathbf{v}''') (f'' f''' - ff') d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'' d\mathbf{v}'''. \quad (8.5)$$

Поскольку при столкновениях сохраняются суммарная энергия и импульс частиц, интеграл столкновений сводится к пятикратному интегралу. В случае упругого рассеяния одинаковых молекул уравнение Больцмана приобретает вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \int d\Omega \int d\mathbf{v}' \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}'| (f' f'' - ff'), \quad (8.6)$$

где $\sigma(\Omega)$ – *дифференциальное сечение рассеяния* ($\sigma(\Omega) d\Omega$ – доля молекул, рассеиваемых в телесный угол $d\Omega$). Одним из часто

употребляемых методов решения уравнения Больцмана является *метод* последовательных приближений *Чэпмена-Энскога*, в котором в качестве исходных выбираются локально-равновесные функции распределения (см. Хуанг, 1966).

Отметим еще, что для несферических частиц (молекул) функция распределения зависит, помимо координат и скорости центра тяжести, еще и от переменных, определяющих вращение частицы. При этом функция распределения считается усредненной по быстро меняющимся углам вращения молекулы. Уравнение Больцмана по форме совпадает с (8.5) [подробнее см. Лифшиц и Питаевский, 1979].

8.3. Уравнения Власова для бесстолкновительной плазмы

Если обозначить энергию взаимодействия двух частиц через $u(r_{12})$, то средний потенциал частицы в точке \mathbf{r} описывается средним полем

$$U(\mathbf{r}) = \int u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{r}' d\mathbf{v}'. \quad (8.7)$$

При наличии внешнего поля его потенциал добавляется к этому выражению. Считая среднее поле единственным следствием взаимодействия частиц, получаем вместо (8.1):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0. \quad (8.8)$$

Уравнения (8.7) и (8.8) образуют самосогласованную систему. Для плазмы, состоящей из нескольких сортов частиц с зарядами $z_a e$, самосогласованные уравнения Власова имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} + \frac{z_a e}{m_a} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \right) \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{v}} &= 0, \\ \text{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{rot} \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{div} \mathbf{B} = 0, \quad \text{div} \mathbf{E} = 4\pi \rho, \\ \rho &= e \sum_a z_a \int f_a d\mathbf{v}, \quad \mathbf{j} = e \sum_a z_a \int f_a \mathbf{v} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Это сложная нелинейная система уравнений; она существенно упрощается с помощью процедуры линеаризации, если поле можно считать слабым. Детально теория плазмы изложена в книге Лифшица и Питаевского (1979).

8.4. Теория броуновского движения

Броуновское движение можно исследовать путем решения уравнения Фоккера – Планка. Вместо этого мы сначала воспользуемся эквивалентным, но более наглядным подходом, основанным на уравнении Ланжевена. На броуновскую частицу в жидкости действует сила трения («среднее поле») $F_c = -\alpha v$, где v – скорость частицы (для сферической частицы радиуса R $\alpha = 6\pi R\eta$, η – коэффициент вязкости). При не очень больших размерах частиц будет заметным и воздействие случайной части силы, обусловленной столкновениями частицы с молекулами жидкости, $F_f(t)$. Поэтому уравнение движения (уравнение Ланжевена) можно записать в виде стохастического дифференциального уравнения (рассматриваем одномерный случай):

$$\dot{v} = -\gamma v + \Gamma(t), \quad (8.10)$$

где $\gamma = \alpha/m$, $\Gamma(t) = F_f(t)/m$, m – масса частицы. Относительно ланжевенской силы $\Gamma(t)$ делаются следующие естественные предположения:

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0, \quad \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = 0 \quad \text{при } |t - t'| \geq \tau_0, \quad (8.11)$$

где τ_0 – длительность столкновения; регулярная часть силы столкновений составляет силу трения, которая приводит к затуханию флуктуации скорости броуновской частицы. Обычно $\tau_0 \ll \tau = 1/\gamma$, и разумно воспользоваться *приближением «белого шума»*:

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = q\delta(t - t'). \quad (8.12)$$

Решение уравнения движения при начальном условии $v(t=0) = v_0$ имеет вид:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \Gamma(t') dt',$$

так что

$$\begin{aligned} \langle v(t) \rangle &= v_0 e^{-\gamma t}, \\ \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} q\delta(t'_1 - t'_2) dt'_1 dt'_2. \end{aligned} \quad (8.13)$$

В двойном интеграле пределы интегрирования по обоим переменным можно распространить от 0 до $\min(t_1, t_2)$, ибо в области $t_1 > t_2$, например, подынтегральное выражение равно 0 (см. рис. 8.1). Вычисляя интеграл, получим:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}). \quad (8.14)$$

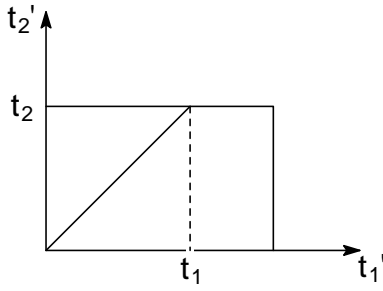


Рис. 8.1

На больших временах (в стационарном состоянии)

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|}, \quad (8.15)$$

и поскольку $\langle v^2(t) \rangle = k_B T/m$, то мощность шума ланжевеновской силы

$$q = 2\gamma k_B T/m. \quad (8.16)$$

Диффузия броуновских частиц

Найдем средний квадрат смещения частицы с начальным положением x_0 и скоростью v_0 :

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt' = x_0 + v_0 \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\gamma(t_1-t_2)} \Gamma(t_2), \quad (8.17)$$

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2 = (v_0^2 - \frac{q}{2\gamma}) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{q}{\gamma^2} t - \frac{q}{\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}).$$

В пределе больших времен, $\gamma t \gg 1$, получаем формулу Эйнштейна для коэффициента диффузии:

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2Dt, \quad D = k_B T/m\gamma. \quad (8.18)$$

То же самое получится, если исходить не из определенного значения скорости, а из равновесного распределения скоростей.

Формула смещения легко обобщается на трехмерный (изотропный) случай, когда

$$\langle \Gamma_i(t) \Gamma_j(t') \rangle = q \delta_{ij} \delta(t - t').$$

В этом случае

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma} t. \quad (8.19)$$

8.5. Уравнение Фоккера – Планка

Случайные марковские процессы. Уравнение Смолуховского

Приведем некоторые определения и соотношения из теории случайных процессов $x(t)$; чтобы применять их для нескольких случайных переменных $x^{(1)}(t), \dots, x^{(r)}(t)$, достаточно считать $x(t)$ r -компонентным вектором. Возможные реализации дискретных и

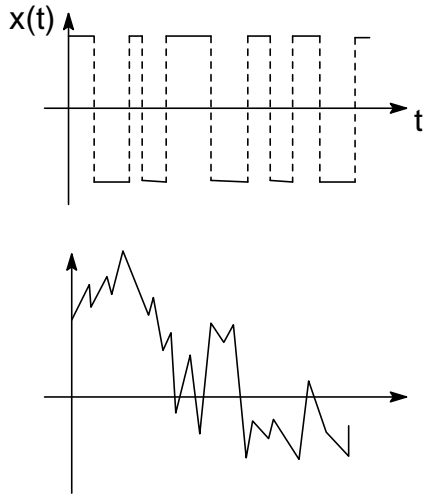


Рис. 8.2

непрерывных случайных процессов изображены на рис. 8.2. Процесс полностью определяется заданием *совместных плотностей вероятностей* w_1, w_2, \dots , где $w_n(x_n t_n, \dots, x_1 t_1) dx_1 \dots dx_n$ – вероятность того, что величина $x(t)$ принимает значение в интервале $(x_1, x_1 + dx_1)$ в момент времени t_1 , $(x_2, x_2 + dx_2)$ в момент t_2 и т.д. ($t_1 < t_2 < \dots < t_n$).

Дискретный случай можно включить в рассмотрение, используя δ -функцию Дирака. Очевидно, можно получить w_m , интегрируя w_n ($n > m$) по любым $n - m$ переменным x_i .

Помимо плотностей w_n часто используются *условные вероятности*: $P(x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1}, \dots, x_1 t_1) dx_n$ – вероятность попадания $x(t_n)$ в интервал $(x_n, x_n + dx_n)$ при условии $x(t_1) = x_1, \dots, x(t_{n-1}) = x_{n-1}$. Очевидно,

$$w_n(x_n t_n, \dots, x_1 t_1) = P(x_n t_n | \dots x_1 t_1) w_{n-1}(x_{n-1} t_{n-1}, \dots, x_1 t_1). \quad (8.20)$$

Процесс называется *стационарным*, если плотности вероятности не зависят от выбора начала отсчета времени:

$$w_n(x_n, t_n + T; \dots, x_1, t_1 + T) = w_n(x_n, t_n; \dots, x_1, t_1)$$

для любого T . В частности, $w_1(x, t) = w_1(x)$, $w_2(x_2 t_2; x_1 t_1) = w_2(x_2, t_2 - t_1; x_1, 0)$ и т.д.

Процесс называется *чисто случайным*, если значение случайной функции никак не связано со значениями его в предыдущие моменты времени: $P(x_n t_n | \dots x_1 t_1) = P(x_n t_n) \equiv w_1(x_n, t_n)$. Полная информация о процессе содержится в $w_1(x, t)$: все w_n выражаются в виде произведений w_1 .

Процесс называется *марковским*, если

$$P(x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1}, \dots, x_1 t_1) = P(x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1}). \quad (8.21)$$

Полная информация о процессе содержится в $w_2(x_2 t_2, x_1 t_1)$:

$$P(x_2 t_2 | x_1 t_1) = w(x_2 t_2, x_1 t_1) / \int w(x_2 t_2, x_1 t_1) dx_2.$$

Если $t_2 - t_1$ велико, то $P(x_2 t_2 | x_1 t_1)$ перестает зависеть от x_1 («потеря памяти»); напротив,

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} P(x_2 t_2 | x_1 t_1) = \delta(x_2 - x_1).$$

Величины $P(x_2 t_2 | x_1 t_1)$ носят также название *вероятностей перехода*. Для стационарных марковских процессов они зависят только от разности времен $t_2 - t_1$.

Вероятности перехода подчиняются *уравнению Смолуховского* (– Чэпмена – Колмогорова):

$$P(x_3 t_3 | x_1 t_1) = \int P(x_3 t_3 | x_2 t_2) P(x_2 t_2 | x_1 t_1) dx_2, \quad (8.22)$$

вытекающему из соотношения

$$w_2(x_3 t_3, x_1 t_1) = \int w_3(x_3 t_3, x_2 t_2, x_1 t_1) dx_2.$$

Уравнение Фоккера – Планка

Рассмотрим вытекающее из (8.20) соотношение

$$w(x, t + \tau) = \int P(x, t + \tau | x' t) w(x' t) dx'$$

и будем полагать τ малым; можно ожидать в этом случае, что условная вероятность $P(x)$ будет δ -образной функцией с центром в точке x' . Умножим это соотношение на произвольную достаточно регулярную функцию $R(x)$ и проинтегрируем по x . В правой части разложим $R(x)$ в ряд по степеням $\Delta = x - x'$ около значения $R(x')$ и введем обозначение

$$M_n(x', t, \tau) = \int \Delta^n P(x, t + \tau | x', t) dx \quad (8.23)$$

для (центральных) *моментов n -го порядка распределения* $P(x + \Delta, t + \tau | x, t)$. Очевидно, $M_0 = 1$, и, перенося нулевой член разложения в левую часть, имеем:

$$\int R(x) [w(x, t + \tau) - w(x, t)] dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n R(x)}{\partial x^n} M_n(x, t, \tau) w(x, t) dx.$$

После интегрирования по частям в правой половине, учитывая регулярность функции $R(x)$, подразумевающую обращение в нуль ее производных при $x \rightarrow \infty$, получаем:

$$w(x, t + \tau) - w(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left\{ \frac{1}{n!} M_n(x, t, \tau) w(x, t) \right\}.$$

Имея в виду, что $M_n(x, t, 0) = 0$ [$P(\tau = 0) = \delta(\Delta)$], разложим M_n в ряд по τ с точностью до линейных членов, и, вводя обозначение $D^{(n)}$:

$$\frac{1}{n!} M_n(x, t, \tau) = D^{(n)}(x, t) \tau + O(\tau^2),$$

разделив обе части предыдущего соотношения на τ и устремляя τ к нулю, получим уравнение (*разложение Крамерса – Муайаля*):

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^n [D^{(n)}(x, t)w(x, t)]. \quad (8.24)$$

В случае марковских процессов P , M_n зависят только от τ (а не от всех предшествующих времен), $D^{(n)}$ не зависит от моментов времени, предшествующих t ; уравнение (8.24) оказывается дифференциальным уравнением первого порядка по времени, решение которого однозначно определяется начальным распределением и подходящими граничными условиями. Тогда условная вероятность $P(xt|x't')$ должна удовлетворять этому же уравнению (8.24), поскольку ее можно рассматривать как плотность вероятности $w(x, t)$ при начальном условии $w(x, t') = \delta(x - x')$.

Часто по тем или иным соображениям в разложении Крамерса – Муайаля можно ограничиться двумя первыми слагаемыми. В результате получается уравнение Фоккера – Планка

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [D^{(1)}(x, t)w(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D^{(2)}(x, t)w(x, t)], \quad (8.25)$$

где $D^{(1)}$ называется дрейфовым коэффициентом, $D^{(2)}$ – коэффициентом диффузии. При $D^{(1)} = 0$, $D^{(2)}$ постоянном имеем *уравнение диффузии*. Отметим, что если $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ не зависят от x и t , то уравнение Фоккера – Планка обладает решением

$$P(x, t + \tau | x', t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D^{(2)}\tau}} \exp \left\{ -\frac{(x - x' - D^{(1)}\tau)^2}{4D^{(2)}\tau} \right\}$$

с начальным δ -распределением и граничными условиями $P(\infty) = 0$.

Обобщение на случай нескольких случайных переменных уравнения Фоккера – Планка выглядит так:

$$\frac{\partial w(\{x\}, t)}{\partial t} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial x^i} [D_i^{(1)}(\{x\}, t)w(\{x\}, t)] + \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x^i \partial x^j} [D_{ij}^{(2)}(\{x\}, t)w(\{x\}, t)],$$

где, например,

$$M_{ij}^{(2)}(\{x\}, t, \tau) = \int \Delta_i \Delta_j P(\{x + \Delta\}, t + \tau | \{x\}, t) d\{\Delta\}.$$

В качестве примера рассмотрим распределение броуновских частиц по скоростям. В этом случае имеем (ср. (8.13, 14)):

$$D^{(1)} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle (v(t + \tau) - v_t) \rangle = -\gamma v_t,$$

$$D^{(2)} = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \langle (v(t + \tau) - v_t)^2 \rangle = \frac{q}{2},$$

и уравнение Фоккера – Планка принимает вид

$$\frac{\partial w(v,t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial [vw(v,t)]}{\partial v} + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2 w(v,t)}{\partial v^2}.$$

8.6. Основное кинетическое уравнение (уравнение баланса)

В квантовой статистике широко используется *основное кинетическое уравнение Паули (master equation)*. Наглядно его можно получить, используя следующие балансовые соображения. Пусть для ансамбля замкнутых систем N_r означает число систем, находящихся в r -м микросостоянии, и пусть w_{rs} – вероятность перехода в единицу времени системы из состояния s в состояние r под действием некоторого слабого возмущения. Тогда скорость изменения числа N_r задается *уравнением баланса*

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_{s \neq r} (N_s w_{rs} - N_r w_{sr}). \quad (8.26)$$

Согласно известному из теории возмущений *принципу детального баланса*, $w_{rs} = w_{sr}$, и уравнения (8.26) переписываются в виде

$$dN_r/dt = \sum'_s (N_s - N_r) w_{sr}.$$

Если разделить эти уравнения на общее число систем N , то они определяют изменение во времени диагональных компонент матрицы плотности в энергетическом представлении, причем недиагональные компоненты вообще не входят в уравнения. Таким образом, уравнения Паули являются результатом определенного огрубления уравнения Лиувилля – Неймана. Такого рода огрубление может быть осуществлено с использованием *гипотезы хаотических фаз*, в соответствии с которой недиагональные элементы очень быстро затухают. Уравнения Паули обеспечивают возрастание энтропии системы и установление равновесия в ней.

8.7. H -теорема Больцмана

Суть теоремы заключается в том, что замкнутая система, будучи предоставлена самой себе, стремится к равновесию, и при этом энтропия ее возрастает. Воспользуемся для энтропии формулой, пригодной и для неравновесных систем, $\sigma = -\sum_r p_r \ln p_r$, где $p_r = N_r/N$ – вероятность нахождения системы в состоянии r , N – общее число систем в ансамбле. Перепишем эту формулу в виде

$\sigma = (1/N)(N \ln N - \sum N_r \ln N_r)$. Тогда, используя уравнения баланса для ансамбля замкнутых систем, имеем:

$$\begin{aligned} \partial \sigma / \partial t &= -N^{-1} \sum'_{r,s} w_{rs} (N_s - N_r) \ln N_r = \\ &= (1/2N) \sum'_{r,s} w_{rs} (N_r - N_s) (\ln N_r - \ln N_s). \end{aligned} \quad (8.27)$$

Все слагаемые в сумме неотрицательны, и поэтому $d\sigma/dt \geq 0$, что и требовалось доказать. В равновесии $d\sigma/dt = 0$, и все состояния оказываются равновероятными (микроканоническое распределение), если сделать естественное допущение о том, что не существует групп состояний, не связанных между собой никакими переходами.

8.8. Уравнения Блоха

Для систем, взаимодействующих с термостатом, также можно написать уравнения баланса, но в этом случае возможны и переходы между состояниями с разными энергиями (разность энергий компенсируется термостатом). При этом принцип детального равновесия будет выглядеть по-другому:

$$w_{sr} = w_{rs} \exp\{(E_r - E_s)/\tau\}. \quad (8.28)$$

Именно при таком условии равновесное распределение для системы является каноническим. Рассмотрим двухуровневую систему:

$$\begin{cases} \partial N_1 / \partial t = N_2 w_{12} - N_1 w_{21} \\ \partial N_2 / \partial t = N_1 w_{21} - N_2 w_{12} \end{cases}, \quad N_1 + N_2 = N (\text{const}). \quad (8.29)$$

Введем разность населенностей $n = N_1 - N_2 = n_0 + \delta n$, n_0 – равновесное значение этой разности. Решением уравнения баланса оказывается приближение к равновесию по экспоненциальному закону:

$$\delta n = \delta n(t=0) \exp(-t/T_1), \quad T_1 = (w_{12} + w_{21})^{-1}. \quad (8.30)$$

Для системы спинов $S = 1/2$ разность населенностей связана с продольной намагниченностью M_z (в изотропном случае это намагниченность вдоль внешнего поля \mathbf{B}_0): $M_z = \gamma \hbar n / 2$, и уравнение баланса можно написать в виде уравнения релаксации этой компоненты намагниченности:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_{z0}}{T_1}.$$

Запись уравнений релаксации в виде уравнений баланса включает в себя предположение о более быстрой (или независимой) релаксации недиагональных компонент матрицы плотности, через которые

выражаются поперечные компоненты намагниченности M_x и M_y . Полагая скорость релаксации этих компонент равной T_2^{-1} (T_2 – *время поперечной релаксации*), можно записать: $(\partial M_{x,y}/\partial t)_{\text{relax}} = -M_{x,y}/T_2$ (равновесное значение $M_{x0} = M_{y0} = 0$). Считая еще, что движение спинов во внешнем магнитном поле и релаксационные процессы происходят независимо (это приближение фигурировало и при выводе уравнения Больцмана), можно написать следующие *уравнения Блоха* для движения намагниченности системы спинов в изотропной среде:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t))] - \frac{\mathbf{M}_\perp}{T_2} - \frac{\mathbf{M}_\parallel - \mathbf{M}_{\parallel 0}}{T_1}. \quad (8.31)$$

Здесь использованы естественные обозначения \mathbf{M}_\perp и \mathbf{M}_\parallel для поперечной и продольной по отношению к постоянному внешнему магнитному полю \mathbf{B}_0 компонент намагниченности системы; кроме того, учтена возможность наличия небольшого по сравнению с \mathbf{B}_0 переменного поля $\mathbf{B}_1(t)$. В литературе по магнитной радиоспектроскопии встречается много обобщений, модификаций уравнений Блоха, выводов их путем более детальных микроскопических рассмотрений [см., например, Абрагам, 1963]. Модификация уравнений Блоха, несомненно, необходима в случае слабых полей \mathbf{B}_0 .

8.9. Дополнения и примечания

Цепочка уравнений Боголюбова для частичных функций распределения

Рассмотренный выше вывод различных кинетических уравнений в значительной степени основывается на интуитивных соображениях, и трудно четко указать критерии применимости этих уравнений и пути их обобщения. Более строгим, хотя и более громоздким, является разработанный Боголюбовым метод расцепления цепочки уравнений для неравновесных частичных функций распределения, определенных в разделе 5. Расцепление основывается на *принципе ослабления корреляций* между группами частиц при увеличении расстояния между этими группами. Уравнение для s -частичной функции распределения получается в результате интегрирования уравнения Лиувилля по координатам и импульсам $N-s$ частиц:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \{H_s, \rho_s\} = - \int d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1} \left\{ \sum_{i=1}^s u_{i,s+1}, \rho_{s+1} \right\}, \quad (8.32)$$

где H_s – функция Гамильтона системы из s частиц, включающая парные взаимодействия u_{ij} между частицами; фигурные скобки означают скобки Пуассона

$$\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} \right).$$

Функции ρ_s с $s \geq 2$ заметно меняются на временах порядка времени столкновения (*время хаотизации*) $\tau_0 = r_0/v_m$, где v_m – средняя скорость частиц (энергия взаимодействия содержится в левой части ур. (8.32)), тогда как $\rho_1 (\equiv f)$ – лишь на временах свободного пробега $\tau \sim \lambda/v_m$. Исходя из этих соображений можно предположить, что зависимость ρ_s от времени на «грубой шкале» с интервалами $\tau \geq \Delta t \gg \tau_0$ определяется лишь медленной эволюцией f : $\rho_s(p_1 q_1, \dots, p_s q_s, t) \rightarrow \rho_s(p_1 q_1, \dots, p_s q_s; f(p, q, t))$, где правая часть представляет собой некоторый функционал от f ; граничные условия на функционалы формулируются с помощью принципа ослабления корреляций. Детали вывода кинетических уравнений посредством расцепления цепочки уравнений для частичных функций распределений см. в книгах Боголюбова (1946), Лифшица и Питаевского (1979), Ахиезера и Пелетминского (1977). Несколько иной подход к выводу кинетических уравнений состоит в использовании метода проективных операторов Цванцига (см., например, Куни, 1981), в котором выделение существенной части матрицы плотности представляется как некое проектирование в пространстве операторов.

Переход к одночастичной функции распределения служит примером *сокращенного описания* макроскопических систем (полное описание достигается с помощью $\rho_N(p, q)$ – *полного ансамбля*). Стадию неравновесного процесса, описываемую кинетическим уравнением, называют *кинетической стадией* (*кинетический уровень описания*). Следующие стадии – *гидродинамическая* и *термодинамическая*.

Законы сохранения и уравнения гидродинамики

Масса, импульс, энергия молекул при соударении сохраняются. Вводя общее обозначение $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ для этих величин, мы можем написать в случае соударения $(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{v}'', \mathbf{v}''')$: $\phi + \phi' = \phi'' + \phi'''$. Можно убедиться, используя (8.3) и (8.4), что для таких сохраняющихся

величин $\int d\mathbf{v}(\partial f/\partial t)_{\text{столкн}} = 0$. Умножим теперь кинетическое уравнение (8.5) на φ и проинтегрируем по скоростям:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\varphi \rangle + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \langle n v_\alpha \varphi \rangle - n \langle v_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r_\alpha} \rangle - \frac{n}{m} \langle F_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial v_\alpha} \rangle - \frac{n}{m} \langle \frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha} \varphi \rangle = 0, \quad (8.33)$$

где $n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}$ – плотность числа частиц, $\langle A \rangle = \frac{1}{n} \int A(\mathbf{r}, \mathbf{v}) f d\mathbf{v}$.

Если внешние силы не зависят от скорости, последний член в левой части (8.26) обращается в нуль. Полагая в (8.33) $\varphi = m$ (массе молекулы) и обозначая $\rho (\equiv mn)$ массовую плотность, получим *закон сохранения массы* (или гидродинамическое уравнение непрерывности):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (8.34)$$

Положим теперь $\varphi = m\mathbf{v}$, $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{u}$ (локальная скорость), $P_{\alpha\beta} = \langle (v_\alpha - u_\alpha)(v_\beta - u_\beta) \rangle$ (тензор давления). Тогда (8.33) перейдет в *закон сохранения импульса* (уравнение Эйлера):

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{\rho}{m} \mathbf{F} - \nabla \cdot \tilde{P}. \quad (8.35)$$

Полагая $\varphi = (m/2)|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2$, $\theta \equiv (m/3)\langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle$ (локальная температура), $\mathbf{q} = (m\rho/2)\langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle$ (поток тепла) и $\Lambda_{\alpha\beta} = (m/2)(\partial u_\alpha/\partial r_\beta + \partial u_\beta/\partial r_\alpha)$ (тензор «деформаций»), получаем *закон сохранения энергии* (уравнение для локальной температуры):

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \theta = -\frac{2}{3} \text{div} \mathbf{q} - \frac{2}{3} P_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha\beta}. \quad (8.36)$$

На гидродинамической стадии развития система характеризуется меняющимися во времени локальными плотностями, скоростями и энергией (температурой); зависимость от времени других относящихся к системе величин, в том числе и функции распределения f , определяется через эти параметры, то есть уравнениями гидродинамики. Расстояния, на которых могут существенно измениться указанные параметры (радиус корреляции), должны быть много больше длины свободного пробега, а соответствующие времена – много больше времени свободного пробега. В качестве исходного приближения к одночастичной функции распределения, которая входит в определение локальных параметров, обычно рассматривают локальное распределение Максвелла – Больцмана (метод Чэпмена – Энскога).

Уравнения гидродинамики применимы и к жидкостям, однако их статистико-механическое обоснование другое, поскольку в жидкостях $\tau_{\text{столкн}} \sim \tau_{\text{св.пробега}}$, и невозможно выделить кинетическую стадию [см., например, Ахиезер и Пелетминский, 1977]. Отметим еще, что если вычислять потоки, входящие в гидродинамические уравнения, сохраняя в разложении Энскога для функций распределения члены первого порядка, то получаются уравнения неравновесной термодинамики, обсуждавшиеся в предыдущем разделе [де Гроот и Мазур, 1964].

Контрольные вопросы

1. Какие кинетические уравнения вы знаете?
2. Что такое интеграл столкновений?
3. Что лежит в основе принципа детального равновесия? Сформулируйте этот принцип применительно к столкновению двух молекул; квантовым переходам между состояниями с одинаковой энергией.
4. Сформулируйте H -теорему Больцмана.
5. Какого рода системы описываются уравнениями Власова?
6. Перечислите предположения, которые делаются при полуфеноменологическом выводе уравнений Блоха.

Задачи

- 8.1.** Вычислить электропроводность вырожденного электронного газа.
- 8.2.** Вычислить проводимость классического газа из заряженных частиц в переменном электрическом поле частоты ω . Время релаксации считать постоянным.
- 8.3.** Вычислить коэффициент теплопроводности классического газа с временем релаксации $\tau_c = \lambda/v$, где длина свободного пробега $\lambda = \text{const}$, v – скорость частицы.
- 8.4.** Найти стационарное решение уравнений Блоха при наличии вращающегося переменного поля $\mathbf{B}_1(t) = B_1(\mathbf{i} \cos \omega t - \mathbf{j} \sin \omega t)$.

8.5. Найти среднюю энергию, поглощаемую за единицу времени линейным гармоническим осциллятором с постоянной затухания γ при температуре τ во внешнем переменном поле частоты ω .

8.6. Вычислить высокочастотную диэлектрическую проницаемость высокотемпературной плазмы, используя кинетическое уравнение Власова.

ЛИТЕРАТУРА

УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. ч.1.— М.: Наука, 1976. — 584 с.

Кубо Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1967. — 452 с.

Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983. — 416 с.

Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977. — 552 с.

Hecht Ch.E. Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory, Dover publ., N.Y. 1998, 484 p.

Hill T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics, Dover Publ., N.Y. 1986, 523 p.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963. — 552 с.

Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. — М.: Мир, 1972.— 652 с.

Арнольд В.И. Математические методы классической механики. — М.: Наука, 1974. — 432 с.

Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. — М.: Наука, 1977. — 368 с.

Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. — М.: Мир. Т.1, 1978. — 406 с. — Т.2, 1978. — 400 с.

Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. — М.: Мир, 1983. — 248 с.

Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.-Л.: Гостехиздат, 1946.

Бонч-Бруевич В.Л., Тябликов С.В. Метод функций Грина в статистической механике. — М.: Физматгиз, 1961. — 312 с.

Волькенштейн М.В. Энтропия и информация. — М.: Наука, 1986. — 192 с.

- Гиббс Дж.В.** Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
- Гречко Л.Г. и др.** Сборник задач по теоретической физике. – М.: Высшая школа, 1984. – 320 с.
- Грот С, Мазур П.** Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
- Давыдов А.С.** Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 640 с.
- Заславский Г.М.** Стохастичность динамических систем. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
- Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.** Введение в нелинейную физику. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
- Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.** Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
- Кадомцев Б.Б.** Динамика и информация. – М.: Ред. УФН, 1997. – 400 с.
- Кайзер Дж.** Статистическая термодинамика неравновесных процессов. – М.: Мир, 1990. – 608 с.
- Квасников И.А.** Термодинамика и статистическая физика. Неравновесные процессы. – М.: Изд. МГУ, 1987. – 560 с.
- Киттель Ч.** Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
- Киттель Ч.** Элементарная статистическая физика. – М.: ИЛ, 1960. – 278 с.
- Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
- Киттель Ч.** Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
- Климонтович Ю.Л.** Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608 с.
- Кондратьев А.С., Романов В.П.** Задачи по статистической физике. – М.: Наука, 1992. – 152 с.
- Кубо Р.** Термодинамика. – М.: Мир, 1970. – 304 с.
- Куни Ф.М.** Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
- Задачи по термодинамике и статистической физике** / Под ред. П. Ландсберга – М.: Мир, 1974. – 640 с.

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Механика. – М.: Физматгиз, 1958. – 208 с.
- Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.** Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
- Майер Дж., Гепперт-Майер М.** Статистическая механика. – М.: Мир, 1980. – 544 с.
- Мартин Н., Ингленд Дж.** Математическая теория энтропии. – М.: Мир, 1988. – 350 с.
- Паташинский А.З., Покровский В.Л.** Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
- Пригожин И.** От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – 328 с.
- Сивухин Д.В.** Общий курс физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, Физматлит, 1990. – 592 с.
- Фейнман Р.** Статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – 408 с.
- Феллер В.** Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.1. – М.: Мир, 1984. – 528 с.
- Хилл Т.** Статистическая механика. – М.: ИЛ, 1960. – 486 с.
- Хуанг Керзон.** Статистическая механика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
- Эткинс П.** Физическая химия. Т.Т. 1 и 2. – М.: Мир, 1980. – 580 с. и 584 с.

Некоторые физические постоянные

Постоянная Больцмана	$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ эрг/К} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Планка	$\hbar = 1.055 \times 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 1.055 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Элементарный заряд	$e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ CGSE} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Число Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9.1 \times 10^{-28} \text{ г} = 9.1 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Атомная единица массы	$\text{а.е.м.} (\approx m_p) = 1.66 \times 10^{-24} \text{ г}$
Радиус Бора	$a_B = 0.53 \times 10^{-8} \text{ см}$
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/2m_e c = 9.27 \times 10^{-21} \text{ эрг/гаусс} =$ $= 9.27 \times 10^{-24} \text{ Дж/Т}$
Ядерный магнетон	$\mu_N = 5.05 \times 10^{-24} \text{ эрг/гаусс}$
Постоянная Стефана – Больцмана	$\sigma_{SB} = \pi^2 k^4 / 60 \hbar^3 c^2 =$ $= 0.57 \times 10^{-4} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-4} \cdot \text{сек}^{-1}$
Газовая постоянная	$R = 8.31 \times 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Объем идеального газа при 0 °С и 1 атм	$V_0 = 2.24 \times 10^4 \text{ см}^3 / \text{моль}$
Гравитационная постоянная	$G = 6.673 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-2}$
Ускорение свободного падения на экваторе	$g = 978 \text{ см/сек}^2$
Масса Солнца	$2 \times 10^{33} \text{ г}$
Радиус Солнца	$7 \times 10^{10} \text{ см}$
Расстояние Земли от Солнца	$1.5 \times 10^{13} \text{ см}$
Радиус Земли	$6.37 \times 10^8 \text{ см}$
Энергия ионизации атома Н	13.6 эВ

$$1 \text{ эВ} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ эрг} = 1.16 \times 10^4 \text{ К} = 0.8 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$1 \text{ атм} = 1.01 \times 10^6 \text{ дин/см}^2$$

$$\ln 10 = 2.30 \quad \ln 2 = 0.693 \quad \log e = 0.4343$$

Некоторые математические формулы

Формула Стирлинга:

$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n \exp\left(-n + \frac{\theta}{12n}\right), \quad 0 < \theta < 1; \quad \ln n! \approx n \ln n - n, \quad n \gg 1.$$

Интегральное представление гамма-функции:

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{1}{n} \alpha^{-\frac{m+1}{n}} \Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right), \quad m, n > 0; \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

В частности,

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}.$$

Объем n-мерной сферы радиуса r:

$$V_n(r) = (\pi r^2)^{n/2} / \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right).$$

Полиномиальное распределение:

Пусть в каждом испытании возможны a исходов с вероятностями p_1, p_2, \dots, p_a . Вероятность того, что в результате N испытаний r_1 раз произойдет событие 1, r_2 раз – событие 2, ..., r_a раз – событие a , равна

$$p(r_1, r_2, \dots, r_a) = \frac{N!}{r_1! r_2! \dots r_a!} p_1^{r_1} p_2^{r_2} \dots p_a^{r_a}, \quad r_1 + r_2 + \dots + r_a = N$$

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_a)^N = 1 = \sum_{\Sigma r = N} \frac{N!}{r_1! r_2! \dots r_a!} p_1^{r_1} \dots p_a^{r_a}.$$

Асимптотические формулы для биномиального распределения:

$$\text{при } k \ll N, p \ll 1, \quad \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k} \approx \frac{(Np)^k}{k!} e^{-Np} \quad (\text{распред. Пуассона})$$

при N больших, p не очень близких к 0 или 1,

$$\binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k} \approx \frac{1}{[2\pi Np(1-p)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(k-Np)^2}{2Np(1-p)}\right]. \quad (\text{распред. Гаусса})$$

Интеграл ошибок:

$$\operatorname{erf}(x) = \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad \operatorname{erf} 1 \approx 0.84$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{1!3} + \frac{x^4}{2!5} - \dots \right), \quad \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^4} - \dots \right)$$

Некоторые интегралы квантовой статистики:

$$\int_0^\infty \frac{\varphi(\varepsilon)}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\tau} + 1} d\varepsilon = \int_0^\mu \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \tau^2 \varphi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} \tau^4 \varphi'''(\mu) + \dots$$

$$\int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x + 1} = (1 - 2^{-n}) \Gamma(n+1) \zeta(n+1), \quad n > 0, \quad \int \frac{dx}{a + be^x} = \frac{1}{a} \ln \left| \frac{e^x}{a + be^x} \right|$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{p-1} dx}{e^{ax} - 1} = \frac{1}{a^p} \Gamma(p) \zeta(p), \quad a > 0, \quad p > 1$$

Дзета-функция Римана:

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^\infty k^{-x}, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.341, \quad \zeta(3) = 1.202, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

Интеграл Ферми – Дирака: $\vartheta(\eta) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\eta} + 1}$

Таблица значений интеграла Ферми – Дирака

η	-4	-3	-2	-1	-0.1	0	0.1
$\vartheta(\eta)$	0.016	0.043	0.114	0.290	0.626	0.678	0.773
η	1	2	3	4	5	6	7
$\vartheta(\eta)$	1.396	2.502	3.976	5.770	7.837	10.144	12.664
η	8	9	10	12	14	16	
$\vartheta(\eta)$	15.380	18.277	21.344	27.95	35.14	42.87	

Подстановка ряда в другой ряд (при выполнении условий существования):

$$\alpha = \sum_{l=1}^{\infty} B_l n^l, f = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \alpha^k = \sum_{r=1}^{\infty} C_r n^r, C_r = \sum_{k=1}^r A_k \sum_{l_1 + \dots + l_k = r} B_{l_1} \dots B_{l_k},$$

$$C_1 = A_1 B_1, C_2 = A_1 B_2 + A_2 B_1^2, C_3 = A_1 B_3 + 2A_2 B_2 B_1 + A_3 B_1^3,$$

$$C_4 = A_1 B_4 + 2A_2 B_3 B_1 + A_2 B_2^2 + 3A_3 B_2 B_1^2 + A_4 B_1^4, \dots$$

Формула обращения ряда ($f = n$):

$$\alpha = \sum_{l=1}^{\infty} B_l n^l, n = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \alpha^k, A_1 = B_1^{-1}, A_2 = -B_2 B_1^{-3}, A_3 = -B_3 B_1^{-4} + 2B_2^2 B_1^{-5},$$

$$A_4 = -B_4 B_1^{-5} + 5B_3 B_2 B_1^{-6} - 5B_2^3 B_1^{-7}, \dots$$

Ответы и указания к решениям задач

Раздел 1.

1. Фазовая траектория частицы с энергией E : $\frac{p^2}{2m} + V(x) = E$. Точки равновесия $x = 0$ (неустойчивая) и $x = \pm 1/\sqrt{2}$ (устойчивые).

2. Точки равновесия: $p = 0$, $x = n\pi$ (устойчивые при n четном, неустойчивые при n нечетном).

3. Указание: при соударениях со стенками импульсы частиц меняются на противоположные, при соударении частиц они обмениваются импульсами.

$$4. \Gamma(E) = \int_{E(p,q) \leq E} d\Gamma = L^3 \cdot \frac{4}{3} \pi p_E^3, \quad p_E = \sqrt{2mE}; \quad g(E) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{p_E}{2\pi\hbar/L} \right)^3 = \Gamma(E)/(2\pi\hbar)^3.$$

$$5. \Gamma(E) = \pi p_0 x_0 = 2\pi E \sqrt{m/k} = 2\pi E / \omega; \quad p_0 = \sqrt{2mE}, \quad x_0 = \sqrt{2E/k}, \quad \omega^2 = k/m.$$

p_0, x_0 – амплитуды импульса и координаты, k – упругая постоянная.

6. $\Gamma(E) = V^N (2\pi m E)^{3N/2} / \Gamma(3N/2 + 1)$, коэффициент при V^N представляет собой объем $3N$ -мерной сферы радиуса $\sqrt{2mE}$.

$$7. dw(x) = dx / \pi \sqrt{x_0^2 - x^2}; \quad \langle x^2 \rangle = E / m\omega^2.$$

8. Размеры ячейки $\delta\Gamma = (\Delta x \cdot \Delta p)^{3N}$, время нахождения фазовой точки внутри ячейки $\delta t \approx \Delta x / v = 0.5 \times 10^{-11}$ сек. При движении вдоль фазовой траектории $\delta\Gamma$ не меняется, $\delta\Gamma' = \delta\Gamma$, среднее время пребывания фазовой точки в пределах $\delta\Gamma'$ тоже сохраняется, $\delta t' = \delta t$. Полагая, что фазовая траектория достаточно плотно покрывает всю область допустимых состояний (изоэнергетический слой очень малой толщины δE), то есть эта поверхность не расщепляется на несвязанные части, получаем оценку времени возврата: $T \approx \delta t \cdot \Delta\Gamma(E) / \delta\Gamma$, где $\Gamma(E)$ получено в 1.6. Для 1 см^3 газа с учетом $V = 1$, $\Gamma(3N/2 + 1) = (3N/2)!$ получаем $T \sim 10$ в степени 10^{20} . Величина эта практически не зависит от выбора толщины слоя $\delta\Gamma$, единиц измерения времени, размеров ячейки. Даже с учетом уменьшения объема фазового пространства для системы тождественных частиц (фактор $N!$ в классическом статистическом интеграле; см. раздел 2) оценка меняется не очень сильно.

$$9. g(N_0, N) = \binom{N_0}{N}, \quad p(R, n) = \binom{R}{n} \binom{N_0 - R}{N - n} / \binom{N_0}{N} - \text{«гипергеометрическое распределение»};$$

$\langle n \rangle = \sum n p(R, n) = NR / N_0$. В случае $n \ll N, R \ll N_0$ $p(n) \approx \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}$ (при выводе используются формулы Стирлинга).

$$10. p(R_i, n_i) = \frac{\binom{R_1}{n_1} \binom{R_2}{n_2} \dots \binom{R_r}{n_r}}{\binom{N_0}{N}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_r!} \frac{R_1!}{(R_1 - n_1)!} \dots \frac{R_r!}{(R_r - n_r)!} \frac{(N_0 - N)!}{N_0!}.$$

При $R_i \gg n_i$, $N_0 \gg N$ это распределение переходит в полиномиальное с $p_i = R_i/N_0$.

$$11. g(N_0, N) = \binom{N_0 + N - 1}{N}, \quad p(R, n) = \binom{R + n - 1}{n} \binom{N_0 - R + N - n - 1}{N - n} / \binom{N_0 + N - 1}{N}.$$

При $n \ll R$, $N \ll N_0$, $p(R, n)$ переходит в биномиальное распределение с $q = R/N_0$.

12. Общее решение дается биномиальным распределением

$$p(V_0, n) = \binom{N}{n} q^n (1 - q)^{N-n}, \quad q = V_0 / V, \quad \langle n \rangle = Nq, \quad \langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle - \langle n \rangle q = Nq(1 - q).$$

При $n \ll N$ $p(n)$ сводится к распределению Пуассона, которое, в свою очередь, при дополнительном условии $n \gg 1$ с помощью формулы Стирлинга сводится к гауссовому распределению $p(n) \approx (2\pi\langle n \rangle)^{-1/2} \exp[-(n - \langle n \rangle)^2 / 2\langle n \rangle]$. Эти выкладки не являются доказательством большей общности распределения Пуассона по сравнению с распределением Гаусса; они лишь показывают, что существуют ситуации, в которых оба распределения могут быть использованы с равным успехом.

13. Можно свести эту задачу к предыдущей следующим образом: время t подразделяется на очень большое число малых интервалов $\Delta t = t/N$, так чтобы вероятность вылета электрона в этом интервале была $p = \lambda \Delta t \ll 1$. Тогда

$$p_t(n) = \binom{N}{n} p^n (1 - p)^{N-n},$$

и при малых $n \ll N$, как в 1.12, $p_t(n) = \frac{\langle Np \rangle^n}{n!} \exp(-Np) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} \exp(-\lambda t)$; $\langle n \rangle = \lambda t = Np$,

($t = 1$, $\langle n \rangle = \lambda = n_0$); $\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle (1 - p)$.

$$14. p_n(l) = \frac{1}{2^n} \sum_{\substack{r_1 + r_2 = n \\ r_1 - r_2 = l}} \frac{n!}{r_1! r_2!} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp(-l^2 / 2n). \text{ Вероятность попадания в точку } (l_1, l_2) \text{ при}$$

блуждании по плоской квадратной решетке:

$$p_n(l_1, l_2) = \frac{1}{4^n} \sum \frac{n!}{r_1! r_2! r_3! r_4!}, \quad (\sum r_i = n, \quad r_1 - r_2 = l_1, \quad r_3 - r_4 = l_2).$$

16, 17. Радиус-вектор, связывающий начало и конец полимерной цепочки $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_N$, где \mathbf{r}_i – ориентированный i -й мономер. $\langle r^2 \rangle = N\rho^2$.

18. Обозначим $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+k} = \rho^2 \cos \theta_k$; очевидно, $\cos \theta_k = \cos \theta_{k-1} \cos \theta + \sin \theta_{k-1} \sin \theta \cos \varphi$, где φ – угол между азимутами направлений \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_{i+k} в системе с полярной осью \mathbf{r}_{i+k-1} . Поэтому $\langle \cos \theta_k \rangle = \cos \theta \langle \cos \theta_{k-1} \rangle = \cos^k \theta$.

19. Указание: диагонализировать матрицу плотности.

20. Вероятность отсутствия частиц в шаре радиуса r (с объемом v) и наличия хотя бы одной частицы в слое $(r, r + dr)$ равна $W(r)dr = N \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-1} \frac{dv}{V} + O(dv^2)$, где V – объем системы, N – полное число частиц. Учитывая, что $\left(1 - \frac{\alpha}{N}\right)^N \approx e^{-\alpha}$, получаем

$$W(r) = 4\pi n r^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi n r^3\right); \langle r \rangle = \left(\frac{4}{3}\pi n\right)^{-1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right), \langle r^2 \rangle = \left(\frac{4}{3}\pi n\right)^{-2/3} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right).$$

Раздел 2.

1. $E = N\tau$.

2. $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \left[\ln \frac{g(N,0)}{g(N_1,0)g(N_2,0)} \right] / \ln g(N,0) \approx 2 \cdot 10^{-22}$.

3. $\sigma(N_0, N) = N_0 \{-c \ln c - (1-c) \ln(1-c)\}$, $c = N/N_0$,

$\sigma(N_0, N; R, n) = R[-c_1 \ln c_1 - (1-c_1) \ln(1-c_1)] + (N_0 - R)[-c_2 \ln c_2 - (1-c_2) \ln(1-c_2)]$, $c_1 = n/R$,
 $c_2 = (N - n)/(N_0 - R)$.

4. $\sigma = N_0 \{(1+c) \ln(1+c) - c \ln c\}$, $c = N/N_0$.

5. $\frac{\sigma}{N} = (1+u) \ln(1+u) - u \ln u$ ($\approx \ln u, u \gg 1$), $u = E / N\hbar\omega$; $\tau^{-1} = \ln \frac{1+u}{u}$;

$u = (e^{1/\tau} - 1)^{-1} (u + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2\tau})$, $\frac{\sigma}{N} = \frac{u}{\tau} - \ln(1 - e^{-1/\tau})$; $\mu = \tau \ln(1 - e^{-1/\tau})$.

6. $\langle L \rangle = -\frac{\alpha a}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \tanh \frac{1}{\tau} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$.

7. $\langle E \rangle = E_0 + [-a(\cosh \beta b - e^{-\beta a})/3 - b \sinh \beta b](\cosh \beta b + e^{-\beta a/2})^{-1}$, $\beta = 1/\tau$.

8. $\langle E \rangle = [(\lambda/4)(1 + 2 \operatorname{ch} \beta B - 3e^{\beta \lambda}) - 2B \operatorname{sh} \beta B]/(e^{\beta \lambda} + 2 \operatorname{ch} \beta B + 1)$.

9. $N = \tau(\partial \ln Z' / \partial \mu)$, $E = \tau(\mu \partial / \partial \mu + \tau \partial / \partial \tau) \ln Z'$.

10. $\theta = (1 + e^{-(\varepsilon + \mu)/\tau})^{-1} = p(p + p_0 e^{-\varepsilon/\tau})^{-1}$.

11. Указание: рассматривая узлы и междоузлия как системы с двумя состояниями, находящиеся в тепловом и диффузионном контакте, написать среднее число частиц на них. Другой вариант решения: найти значение n , при котором свободная энергия

$F(n) = n\varepsilon - \ln \binom{N'}{n} \binom{N}{N-n}$ достигает минимума. Третий вариант: $1/\tau = (\partial \sigma / \partial E)_{N, N'}$, $E = n\varepsilon$.

$n \approx \sqrt{(NN')} e^{-\varepsilon/2\tau}$.

12. Указание: энтропия системы $\sigma(n) = \ln \binom{N+n}{n}$. $n \approx N \exp(-\varepsilon/\tau)$.

13. Указание: использовать каноническое распределение; полезно иметь в виду соотношение $\left[\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau}, Z \right] = Z \langle E \rangle$.

14. $\langle M \rangle_\alpha = \langle -\partial \varepsilon_i / \partial B_\alpha \rangle$; $\chi = (\partial M_\alpha / \partial B_\alpha)_{B \rightarrow 0}$.

15. Здесь внутренняя энергия не зависит от l , и «натяжение» определяется только изменением энтропии (ср. ур. (3.3)). $\sigma = \ln \left(\frac{n}{2} + \frac{l}{2\rho} \right)$, $F = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_E \approx \frac{\tau l}{n\rho^2}$ ($l \ll n\rho$).

16. $\langle l \rangle = \tau \frac{\partial \ln Z''}{\partial F} = N\rho L(F\rho/\tau)$, ($L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ – функция Ланжевена),

$Z'' = \sum_{l,i} \exp \frac{Fl}{\tau} = \int \exp \left(\frac{F\rho}{\tau} \sum_i \cos \theta_i \right) d\Omega_1 \dots d\Omega_N = \left(\frac{4\pi\tau}{F\rho} \sinh \frac{F\rho}{\tau} \right)^N$ – статсумма для «FT-распределения».

17. Указание: использовать тождество Кубо $e^{\beta A} e^{-\beta(A+B)} = 1 - \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda A} B e^{-\lambda(A+B)}$.

$\rho_{nn'} = Z_0^{-1} \exp(-\beta E_n^0) \{ \delta_{nn'} - \lambda [H_1 - \langle H_1 \rangle_0]_{nn'} [\exp(\beta E_{nn'}^0) - 1] / E_{nn'}^0 \}$.

18. Указание: воспользоваться соотношением $\exp(K\sigma_n\sigma_{n+1}) = \text{ch}K + \sigma_n\sigma_{n+1}\text{sh}K$.

$Z = (2\text{ch}K)^N$, при $N \rightarrow \infty$; $\sigma/N = \ln 2\text{ch}K - K\text{th}K$; $E = -NJ\text{th}K$; $C = NK^2/\text{ch}^2K$, $K = J/\tau$.

19. Разобьем одночастичные состояния на группы $i = 1, 2, \dots$ из G_i близких по энергиям (ϵ_i) состояний, и пусть N_i – число частиц в i -й группе; $\sum N_i = N$, $\sum \epsilon_i N_i = E$. Энтропия неравновесного состояния $\sigma(N, E; N_1, N_2, \dots) = \ln \Pi g_i(G_i, N_i)$, где g_i – число возможных распределений N_i частиц по G_i состояниям, разное для ферми- и бозе-газов ($\binom{G_i}{N_i}$ и $\binom{G_i + N_i - 1}{N_i}$), соответственно; в классическом пределе $N_i \ll G_i$ и $g_i \approx G_i^{N_i} / N_i!$).

Равновесные распределения (Ферми, Бозе, Больцмана) $n_i = N_i/G_i$ находятся из условия максимума энтропии при заданном полном числе частиц и полной энергии: $(\partial/\partial n_i)(\sigma + \alpha N + \beta E) = 0$. Поскольку $d\sigma = -\alpha dN - \beta dE$, то $\beta = -1/\tau$, $\alpha = \mu/\tau$.

20. Ищется максимум выражения $\sigma + \sum p_i(\alpha + \beta x_i + \gamma y_i \dots)$, где $\alpha, \beta, \gamma \dots$ – неопределенные множители:

$$\frac{\partial(\sigma + \sum p_i(\alpha + \beta x_i + \gamma y_i + \dots))}{\partial p_i} = -\ln p_i - 1 + \alpha + \beta x_i + \gamma y_i + \dots = 0,$$

$$p_i = \exp(\alpha - 1) \exp(\beta x_i + \gamma y_i + \dots) = Z^{-1} \exp(\beta x_i + \gamma y_i + \dots),$$

статсумма $Z = \sum \exp(\beta x_i + \gamma y_i + \dots)$. Соответствующая энтропия $\sigma = \ln Z - \beta x_0 - \gamma y_0 - \dots$

Если рассмотреть набор параметров E, N, x, \dots , то $\sigma = \ln Z'' + \frac{1}{\tau} E_0 - \frac{\mu}{\tau} N_0 - \frac{X}{\tau} x_0 - \dots$, где

$$-\frac{X}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_0} \right)_{E_0, N_0, \dots}, \quad X - \text{обобщенная сила, соответствующая параметру } x_0.$$

21. $\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = (m\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp[-(m\tau/2\hbar^2)(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2]$ (ненормированная).

22. При включении магнитного поля с векторным потенциалом $A(\mathbf{r})$ импульсы частиц в гамильтониане системы заменяются на $\mathbf{p}_i + (e_i/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$. Эта замена не приводит к изменению классического статистического интеграла (и свободной энергии).

Раздел 3.

1. $b = d = 0$, $e = C$, $F = -a\tau \ln \tau + h\tau - (c/2)\tau^2 - (f/12)\tau^3 - A\tau V - (C/2)V\tau^2 - (B/2)V^2\tau + g(V)$, $h = \text{const}$.

2. $b = a/12$, $F = -bV\tau^4 + f(V)\tau + g(V)$.

5, 6. а) При свободном адиабатическом расширении $V \rightarrow V + dV$, $DQ = 0$, $DW = 0$ и $dE = 0$; требуется узнать, как изменилась энтропия. В обратимом процессе при тех же изменениях энергии и объема $dE = \tau d\sigma - p dV = 0$ и $d\sigma = (p/\tau)dV > 0$, или $(\partial\sigma/\partial V)_E > 0$.

б) Изменение энергии газа складывается из работы $p_1 V_1$, совершаемой над газом при выдавливании его из объема V_1 , и работы, совершаемой газом при расширении его до объема V_2 при давлении p_2 : $E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$. Таким образом в процессе Джоуля – Томсона сохраняется энтальпия. Далее, $(\partial\sigma/\partial p)_H < 0$.

$$\mathbf{8.} \tau \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_{\mu} - \left(\frac{\partial N}{\partial \tau} \right)_{\mu}^2 / \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\tau} \right].$$

9. 1.

10. См. задачу 3.7(7).

11. $pV = C\tau$.

12. В круговом процессе $W = -Q$, $\oint p dV = -\oint V dp$, $\oint \tau d\sigma = -\oint \sigma d\tau$. Полагая теплоемкость постоянной и учитывая (3.17), энтропию можно записать в виде $\sigma = N(c_p \ln \tau - \ln p + c_p + \zeta)$, где ζ – химическая постоянная газа.

а) $(V_2 - V_1)(p_2 - p_1)$, б) $N(\tau_2 - \tau_1) \ln \frac{V_1}{V_2}$, в) $(\tau_2 - \tau_1)(\sigma_2 - \sigma_1) = N(\tau_2 - \tau_1) \left(\ln \frac{p_1}{p_2} + c_p \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)$,
г) $N(\tau_2 - \tau_1) \ln \frac{p_2}{p_1}$, д) $Nc_p \left\{ \tau_1 \left[(p_1 / p_2)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1 \right] + \tau_2 \left[(p_2 / p_1)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1 \right] \right\}$.

13. а) $(2\ln 2 - 1)/(2\ln 2 + 3/2)$, б) $16/97$, в) $1/12$, г) $(\tau_2 - \tau_1) \ln(p_2/p_1) / [c_p(\tau_2 - \tau_1) + \tau_2 \ln(p_2/p_1)]$; в б) следует учесть, что $DQ = \tau d\sigma (= dE + p dV) > 0$ на вертикальном участке и наклонном участке при $V < 15V_0/8$, и Q_1 получается интегрированием DQ только на этой части цикла.

14. $mC \ln[(\tau_1 + \tau_2)^2 / 4\tau_1\tau_2]$.

15. Согласно принципу максимальной работы процесс следует проводить обратимым образом; при этом уменьшение энтропии тела равно увеличению энтропии термостата с температурой τ_0 . $W = C\{(\tau_1 - \tau_0) - \tau_0 \ln(\tau_1/\tau_0)\}$.

$$16. E_0 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1/c_V} \right].$$

$$17. V\tau^{c_V-c} = const.$$

$$18. \text{ а) } N(1 - 2Na(V - Nb)^2/\tau V^3)^{-1} \quad \text{ б) } E_{id} - N^2a/V, \quad \text{ в) } N\tau \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} + N^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\text{ г) } -C_V(\tau_2 - \tau_1) + N^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \quad \text{ д) } (V - Nb)\tau^{(C_V-C)/N} = const,$$

$$\text{ е) } R = N^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + C_V\tau_1 \left\{ 1 - \left(\frac{V_1 - Nb}{V_2 - Nb} \right)^{N/C_V} \right\}, \quad \text{ ж) } \Delta\tau = \frac{N^2a}{C_V} \Delta(1/V).$$

$$19. \frac{\tau}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\partial D}{\partial \tau} \right)_E^2.$$

20. Имеется в виду «внутренняя энергия» E' (см. ур. (3.10)):

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial B} \right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial B} \right)_\tau + B \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial M}{\partial \tau} \right)_B + B \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_\tau = 0.$$

21. При условии $A\tau_0^3/3 \gg N \ln 2$ конечная температура τ определяется соотношением $A\tau_0^3/3 = A\tau^3/3 + N \ln 2$.

$$22. \left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{p,\tau} = - \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{B,\tau}, \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{B^2}{2} \left(\kappa_\tau \chi - \frac{\partial \chi}{\partial p} \right), \quad M = \chi B V.$$

$$23. u^2 = \gamma K_T / \rho; \text{ отметим, что } K_T = \rho(\partial p / \partial \rho)_\tau = -V(\partial p / \partial V)_\tau = \kappa_\tau^{-1}.$$

Раздел 4.

1. $Z' = \exp(\lambda V Z_i^{(1)} / V_Q)$, $\lambda = \exp(\mu/\tau)$, Z_i – внутренняя статсумма частицы газа, функция только температуры; $\Omega = -\tau \lambda V Z_i^{(1)} / V_Q$; $N = \lambda V Z_i^{(1)} / V_Q$; $p = N\tau/V$; $\sigma = N(5/2 - \mu/\tau + \tau \partial \ln Z_i^{(1)} / \partial \tau)$. Подставляя в вероятность $p(N) = e^{N\mu/\tau} Z_N / Z'$ выражения $Z' = \exp \langle N \rangle$, $Z_i \exp(\mu/\tau) = \langle N \rangle$, получаем распределение Пуассона $p(N) = \langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle) / N!$.

$$2. \quad \langle \omega_i^2 \rangle = \tau / I_i. \quad \text{Статсумма (интеграл)} \quad Z_{rot} = \int' \exp(-\varepsilon_{rot} / \tau) d\Gamma_{rot}, \quad \text{где}$$

$$d\Gamma_{rot} = \frac{1}{(2\pi\hbar^3)} dM_1 dM_2 dM_3 d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3, \quad M_i - \text{компоненты момента импульса (в системе}$$

главных осей, вращающейся вместе с молекулой); штрих означает интегрирование по физически разным ориентациям молекулы, не связанным поворотами, переводящими молекулу в себя. Интеграл по углам равен $8\pi^2$ [Ландау и Лифшиц, 1976].

$$Z_{rot} = (2\tau)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \sigma \hbar^3, \quad \text{где } \sigma - \text{число указанных выше поворотов.}$$

$$3. \quad dw(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi\tau} \right)^{3/2} \exp(-\varepsilon/\tau) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon; \quad \varepsilon_{вер} = \tau/2.$$

$$4. \quad \langle v^n \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\tau}{m} \right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2} \right), \quad v_{вер} = \sqrt{2\tau/m}.$$

$$5. dw(\mathbf{v}') = \left(\frac{m}{4\pi\tau}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}'^2}{4\tau}\right) d\mathbf{v}, \quad \langle |\mathbf{v}| \rangle = \sqrt{16\tau/\pi m}.$$

$$6. dw(v_{\perp}) = \frac{m}{\tau} \exp(-mv_{\perp}^2/2\tau) v_{\perp} dv_{\perp}, \quad \langle \Delta v_{\perp}^2 \rangle = \frac{\tau}{m} \left(2 - \frac{\pi}{2}\right).$$

7. Указание: вследствие эффекта Доплера длина волны наблюдаемого в направлении x света $\lambda = \lambda_0(1 + v_x/c)$. $dI(\lambda)/d\lambda = \frac{I_0 N}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}\right]$, $\delta^2 = 2\tau\lambda_0^2/mc^2$.

8. Для простоты рассмотрим прямоугольный ящик. Соударения со стенкой за единицу времени испытают все молекулы со скоростью v_x , находящиеся в объеме Sv_x (x – направление нормали к стенке, S – площадь стенки).

$$N(v_0) = n \int_{v_0}^{\infty} v_x dw(v_x) = n(\tau/2\pi m)^{1/2} \exp(-mv_0^2/2\tau).$$

9. В пучке $dw'(v_x) = C v_x dw(v_x)$, $v_x > 0$; $\langle v_x \rangle = \sqrt{\pi\tau/2m}$, $\langle \varepsilon \rangle = 2\tau$.

10. Сила сопротивления равна разности между импульсами в направлении движения, передаваемыми кубу в единицу времени частицами, сталкивающимися с передней и задней стенками куба. $F = \sqrt{\frac{32}{\pi}} n a^2 \sqrt{m\tau} v$, $mv^2 \ll \tau$.

$$11. F = \frac{8}{3} \sqrt{2\pi m\tau} R^2 n_0 v.$$

$$12. C_V = 5N/2, \quad z_0 = \tau/mg.$$

$$13. \omega^2 = \frac{S^2 p}{m} \gamma \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right).$$

14. Энергия $E = 3N\tau = 3pV$ (здесь p – давление), теплоемкость $C_V = 3N$.

$$15. p(a) = \frac{N\tau}{V} \left(1 + \frac{U_0}{3\tau}\right), \quad C_V = \frac{3}{2}N + \frac{NU_0^2}{\tau^2(3 + U_0/\tau)^2}.$$

$$16. D^{(1)}(\varepsilon) = (gL/\pi\hbar)(m/2\varepsilon)^{1/2}, \quad D^{(2)} = gL^2 m/2\pi\hbar^2, \quad g = 2S + 1.$$

$$17. \mu^{(1)} = \varepsilon_F^{(1)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F^{(1)}} \right)^2 + \dots \right\}, \quad \mu^{(2)} = \tau \ln \left(\exp(\varepsilon_F^{(2)}/\tau) - 1 \right)$$

18. В двумерном газе $\mu = \tau \ln[1 - \exp(-N/D^{(2)}\tau)]$; $\mu = 0$ только при $\tau = 0$.

$$19. pV = N\tau(1 \pm \pi^{3/2} N\hbar^3/2gV(m\tau)^{3/2}).$$

$$20. T_F \approx 10^{10} \text{ K}, \quad p \approx 10^{18} \text{ атм}, \quad E_{\text{grav}} \approx GM^2/R.$$

$$21. \frac{\pi^2}{3} C_V (\tau/\varepsilon_F)^2; \quad \frac{3V}{2N\varepsilon_F} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} (\tau/\varepsilon_F)^2 \dots \right\}.$$

$$22. dw(v_x) = (3/4v_F^3)(v_F^2 - v_x^2)dv_x.$$

$$23. v = \frac{3}{16} v_F \frac{N}{V}.$$

24. Указание: в ящике (L, L, L') с $m_1 L^2 = m_2 L'^2$ $\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_1 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$, но

$$V = L^3 (m_1/m_2)^{1/2}. \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2(m_1^2 m_2)^{1/3}} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad \langle v_z^2 \rangle = 2\varepsilon_F / 5m_2.$$

26. $j = \frac{em_e}{2\pi^2 \hbar^3} \tau^2 \exp(-u/\tau)$. Через поверхность, перпендикулярную оси z , выходят электроны с импульсом $p_z > p_0$, $p_0^2/2m = \mu + u$; $j = ne \int_{p_z > p_0} v_z dw(\mathbf{p})$.

$$27. \quad \varepsilon_F = \hbar c (3\pi^2 n)^{1/3}; \mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]; E = \frac{3}{4} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], pV = E/3.$$

$$28. \quad 2,4V\tau^3 / \pi^2 c^3 \hbar^3; < \omega \approx 2,7\tau / \hbar.$$

$$29. \quad V\tau^3 = \text{const.}$$

$$30. \quad 3/(4p).$$

$$31. \quad MC_V(dT/dt) = -4\pi R^2 \sigma_{\text{SB}} T^4; \Delta t \approx 10^6 \text{ сек.}$$

$$32. \quad C = C_0 \left\{ 1 - \frac{1}{20} (\theta/\tau)^2 \right\}.$$

$$33. \quad 3N(\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau_2})^2.$$

34. $\chi = (n/\tau)(\mu_B^2 - \mu_B^{*2}/3)$, μ_B^* – эффективный магнетон Бора для орбитального движения (см. Кубо 1967, задачи 4-7, 17, 18 главы 4).

$$35. \quad M = -g\mu_B \langle S_z \rangle = -\mu_B (N_+ - N_-) = 2\mu_B^2 H \left\{ D(\mu) + \frac{\pi^2 \tau^2}{6} D''(\mu) + \dots \right\}.$$

36. Полное число электронов N складывается из электронов зоны проводимости (c) и валентной зоны (v) (примесных зон в собственном полупроводнике нет). Число дырок – число недостающих до N электронов валентной зоны: $N_h = N - N_v$, так что $n = p$.

$$N_c = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \frac{1}{\exp[(E_0 + \varepsilon_{\mathbf{p}}(m_e^*) - \mu)/\tau] + 1}, \quad N_h = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \frac{\exp[-\varepsilon_{\mathbf{p}}(m_h^*) - \mu]}{\exp[-\varepsilon_{\mathbf{p}}(m_h^*) - \mu] + 1}$$

При низких температурах все слагаемые в обеих суммах много меньше единицы, что позволяет пренебречь единицей в знаменателе слагаемых первой суммы и экспонентой в знаменателе слагаемых второй суммы, после чего обе суммы легко рассчитываются путем перехода от суммы по импульсам к интегралу.

37. Рассматриваем донор как центр, который может быть пуст или занят электроном со спином \uparrow или \downarrow . Среднее число электронов на один донор получается в виде:

$$\frac{n_D}{N_D} = \frac{2 \exp(\mu + E_D)/\tau}{1 + 2 \exp(\mu + E_D)/\tau}. \quad \text{Для невырожденного электронного газа } \mu = \tau \ln n V_Q - \tau \ln 2.$$

Подставляя это соотношение в предыдущее, получаем требуемый результат. По условию задачи, здесь $V_Q = 2/N$. Из условия электронейтральности системы $n = N_D - n_D$ (величины N_D и n_D считаем отнесенными к единице объема), то есть $n^2 = \frac{N_D - n}{V_Q} \exp(-E_D / \tau)$. При

низких температурах, $\tau \ll E_D$, $n \ll N_D$ и $n = \sqrt{N_D / V_Q} \exp(-E_D / 2\tau)$,

$\mu = -\frac{1}{2} E_D + \frac{1}{2} \ln(N_D V_Q / 4)$. При высоких температурах ($\tau \gg E_D$) $n \cong N_D$, и $\mu = \tau \ln(N_D V_Q / 2)$.

38. $\chi = n_D \mu_B^2 / \tau$.

39. а) $\tau_0 = (0,84 \alpha N / B)^{2/5}$, $B = 4\sqrt{2} \pi (m / h^2)^{3/2} g \int dx dy$, $\Delta C_V \approx -3,19 N$.

б) $\tau_0 = 2(6N / \pi^3 B)^{1/2} \alpha^{1/4}$, $\Delta C_V = 0$, $\Delta(\partial C_V / \partial \tau) = \infty$.

40. $C_p - C_V \propto \tau^7$ при $\tau \ll \theta_D$ и $\propto \tau$ при $\tau > \theta_D$ [Ландау и Лифшиц, 1976].

Раздел 5.

1. $E(V, \tau) = E_{id} + \frac{N^2}{2V} \tau^2 \frac{\partial \beta}{\partial \tau}$, $\sigma = \sigma_{id}(V, \tau) + \frac{N^2}{2V} \frac{\partial}{\partial \tau}(\tau \beta)$, $G = G_{id}(p, \tau) - \frac{N}{2} p \beta$,

$C_p = C_p(id) + \frac{N}{2} p \tau \frac{\partial^2 \beta}{\partial \tau^2}$, $\beta = \int f(\mathbf{r}) dr$, $f(\mathbf{r}) + 1 = \exp[-u(\mathbf{r}) / \tau]$.

2. $B_2 = 4v_1 - 4v_1 \frac{u_0}{\tau}$.

3. $B_2 = (2/3)\pi a^3$; $B_3 = (5/18)\pi^2 a^6$. Область интегрирования в выражении для B_3 сводится к $(r_{12}, r_{13}, |\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}|) \leq a$. При каждом значении величины r_{12} это область пересечения сфер радиуса a с центрами в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , то есть удвоенный объем сегмента, отсекаемого на такой сфере плоскостью, содержащей линию пересечения сфер.

4. $\frac{\mu}{\tau} = \ln \frac{n V_Q}{Z_{lin}} + \sum_{k \geq 1} \frac{k+1}{k} B_{k+1} n^k$, обращая ряд $\frac{p}{\tau} = \sum_{k \geq 1} n^k B_k(\tau) \leftrightarrow n = \sum_{k \geq 1} \left(\frac{p}{\tau}\right)^k D_k$ и

подставляя в $\frac{\mu}{\tau}$, получаем: $\frac{\mu}{\tau} = \ln \frac{p V_Q}{\tau Z_{lin}(\tau)} + \sum_{r \geq 1} \left(\frac{p}{\tau}\right)^r I_r$, $I_1 = B_2$, $I_2 = \frac{1}{2}(B_3 - B_2^2)$,

$I_3 = \frac{1}{3}(B_4 - 3B_3 B_2 + 2B_2^3), \dots$

5. $Z'(\mu_a, \mu_b, V, \tau) = \sum_{N_a, N_b \geq 0} \lambda_a^{N_a} \lambda_b^{N_b} Z_{N_a N_b}(V, \tau) = \sum \frac{\alpha_a^{N_a} \alpha_b^{N_b}}{N_a! N_b!} J_{N_a N_b}(V, \tau) =$

$= 1 + V \alpha_a + V \alpha_b + \frac{1}{2} J_{20} \alpha_a^2 + J_{11} \alpha_a \alpha_b + \frac{1}{2} J_{02} \alpha_b^2 + \dots$, $\alpha_a = \lambda_a Z_{10} / V$.

Если молекулы можно рассматривать как классические частицы, взаимодействие между которыми не зависит от их внутреннего состояния, $J_{N_a N_b}$ представляют собой конфигурационные интегралы, деленные на $V^{N_a + N_b}$; в приближении парных

взаимодействий $U_{int} = \sum_{(ij)} u(r_{ai}, r_{aj}) + \sum_{i,k} u(r_{ai}, r_{bk}) + \sum_{(kl)} u(r_{bk}, r_{bl})$. Соответственно,

$$\frac{p}{\tau} = n_a + n_b + B_{20}(\tau)n_a^2 + B_{11}(\tau)n_a n_b + B_{02}(\tau)n_b^2 + \dots, B_{11} = -\frac{1}{V} \int \left(\exp \left[-\frac{u(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\tau} \right] - 1 \right) d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b.$$

$$7. (\pi + 3/\nu^2)(3\nu - 1) = 8t.$$

$$8. \rho(x) = -(e^2 n \varphi / \tau) (\sinh \kappa x / \sinh \kappa a).$$

$$9. n(r) = n_0 + Z\kappa^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{4\pi r}; \quad a) \quad \kappa^2 = 4\pi \frac{n_0 e^2}{\tau}, \quad b) \quad \kappa^2 = \frac{4me^2}{\hbar^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3}.$$

Раздел 6.

$$1. p = \text{const } \tau^{c_p - c} \exp(-\varepsilon_0/\tau).$$

2. $\tau_c = \tau_0 + 3b^2/16ac$; $\eta = 0, \tau > \tau_0$; $\eta \neq 0, \tau < \tau_0 + b^2/4ac$. При $\tau = \tau_c$ $G(\eta=0) = G(\eta \neq 0)$; ненулевые значения η находятся решением уравнения $\tau = \tau_0 - (b/a)\eta^2 - (c/a)\eta^4$ (парабола на плоскости $\tau\eta^2$).

$$3. \text{ При } \tau < \tau_c \text{ переход в фазу } (\eta\eta) \text{ с } \eta^2 = -(a/2c)(\tau - \tau_c).$$

4. Использовать равенство химических потенциалов в «жидкой» и «газовой» фазах: $\mu_1 = \mu_2$, или $F_1 + p_0 V_1 = F_2 + p_0 V_2$, $\Delta F = p_0(V_2 - V_1)$, $\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} p dV$, где интеграл берется по изотерме.

5. В окрестности критической точки $\pi \rightarrow 1 + \pi$, $\tau \rightarrow 1 + \tau$, $\nu \rightarrow 1 + \nu$, и уравнение Ван-дер-Ваальса $\pi = 4\tau - 6\nu\tau - (3/2)\nu^3(+9\nu^2\tau) + \dots$. Параметр порядка – разность объемов фаз. $\pi = -(3/2)\nu^3$ ($\tau = 0, \delta = 3$); $\kappa_\tau \sim \tau^{-1}$ ($\gamma = 1$); $\nu_1 - \nu_2 \sim \sqrt[4]{(-\tau)}$ ($\beta = -1/2$); $\alpha = 0, \Delta C_V = 9/2$. Таким образом, ур. Ван-дер-Ваальса соответствует теории среднего поля.

$$6. a) q = 6N\tau_c \sqrt{1 - \tau/\tau_c}, \quad b) q = 27N\tau_c/8.$$

10. $c_A^2 c_{A_2}^{-1} = \frac{g_A^2 \omega}{8I\sqrt{\tau}} \left(\frac{M}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-E_D/\tau)$, $c_i = N_i/V$, E_D – энергия диссоциации, ω – частота колебаний молекулы, I – момент инерции молекулы, M – масса атома, g_A – кратность вырождения основного терма атома.

$$11. c = \text{const. } \sqrt{p}.$$

Раздел 7.

$$1. \langle \Delta E^2 \rangle = C_V \tau^2 - \tau (\partial V / \partial p)_\tau \{ p - \tau (\partial p / \partial \tau)_V \}^2.$$

$$2. \frac{\tau^2}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V, -\tau, \tau \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p, \tau.$$

$$3. \langle \Delta H^2 \rangle = C_p \tau^2 - \tau V^2 (\partial p / \partial V)_\sigma.$$

$$4. \langle \Delta N^2 \rangle = \tau (\partial N / \partial \mu)_{\tau, V}, \quad N.$$

$$5. \langle \Delta n^2 \rangle = n(1 \mp n).$$

$$6. \langle \Delta N^2 \rangle = \frac{V}{\pi} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{m\tau}{\hbar^2} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}.$$

$$7. \langle \Delta E \Delta N \rangle = \tau (\partial E \partial \mu)_{\tau}.$$

$$8. \langle \Delta v_{\alpha}^2 \rangle = \tau / m.$$

$$9. v_F^2 / 5.$$

$$10. \langle \varphi^2 \rangle = \tau / mgl.$$

$$11. \text{Для точки на расстоянии } x \text{ от начала струны } \langle y^2 \rangle = x(l-x)\tau / Fl. \quad \langle y_1 y_2 \rangle = x_1(l-x_2)\tau / Fl.$$

$$12. (\hbar\omega / 2)^2 / \sinh^2(\hbar\omega / 2\tau), \quad \tau^2.$$

$$13. \langle \Delta E_{\Delta\omega}^2 \rangle = \hbar\omega E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3}{V\omega^2 \Delta\omega} E_{\Delta\omega}^2.$$

$$14. \langle \Delta E^2 \rangle = N\mu_B^2 B^2 / \cosh^2(\mu_B B / \tau); \quad \langle n^2 \rangle = N + N(N-1) \tanh^2(\mu_B B / \tau).$$

$$15. \langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \{ e^{i\omega t} (\bar{n}+1) + e^{-i\omega t} \bar{n} \}.$$

Раздел 8.

$$1. e^2 n \tau_{\mathcal{C}} / m.$$

$$2. n e^2 \tau_{\mathcal{C}} / m (1 + \tau_{\mathcal{C}}^2 \omega^2).$$

$$3. \kappa = n\lambda \langle v \rangle.$$

$$4. M_z = M_0 \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, M_+ = \frac{\gamma H_1 M_z}{\omega_0 - \omega - iT_2^{-1}} e^{i\omega t}, \quad \omega_0 = -\gamma B_0.$$

Аминов Линар Кашифович

**ТЕРМОДИНАМИКА
И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ И ЗАДАЧИ

2015